



**Vânia Isabel
Ferreira Martins**

**Emissões de carbono particulado durante a queima
doméstica de biomassa**



**Vânia Isabel
Ferreira Martins**

**Emissões de carbono particulado durante a queima
doméstica de biomassa**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Doutora Ana Isabel Calvo Gordaliza, Estagiária de Pós-Doutoramento do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmã e ao Luís pelo incansável apoio.

o júri

presidente

Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Isabel Calvo Gordaliza

Estagiária de Pós-Doutoramento do Centro de Estudos do Ambiente e do Mar da Universidade de Aveiro (CESAM)

Doutor Pedro Salvador Martinez

Estagiário de Pós-Doutoramento do Centro de *Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas* (CIEMAT)

agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio e colaboração de muitas pessoas, às quais quero expressar os meus sinceros agradecimentos.

À Doutora Ana Calvo pelas inúmeras orientações, ensinamentos e encorajamentos dispensados ao longo da execução deste trabalho, mas também pela amizade sempre demonstrada.

Ao Professor Doutor Mário Cerqueira pelos sensatos aconselhamentos na parte escrita desta dissertação.

À Professora Doutora Teresa Nunes, pelo apoio científico, orientações, críticas, sugestões, bem como pela disponibilidade permanente que sempre me concedeu.

Ao Márcio Duarte pelo apoio, disponibilidade e auxílio prestado na elaboração da componente prática deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luís Tarelho pela ajuda e colaboração na realização dos trabalhos práticos.

Aos meus pais por toda a compreensão, carinho, confiança, e por tornarem possível muitos dos meus sonhos, e me ensinarem que é possível realizá-los, além de me mostrarem que trabalho, perseverança e honestidade são as ferramentas ideais para atingir os meus objetivos. Obrigada por todos estes anos.

À minha irmã pela paciência, incentivo e amizade.

Ao Luís pelo amor, apoio, paciência, compreensão e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

E a todas as pessoas que embora não citadas, direta ou indiretamente, foram estímulo e motivação constante.

A todos muito obrigada...

palavras-chave

Biomassa, Combustão doméstica, Recuperador de calor, Lareira, Gases de exaustão, PM_{2.5}, OC, EC.

resumo

O fumo proveniente da queima doméstica de madeira tem sido identificado como um dos principais contribuidores para a poluição atmosférica, motivando medições detalhadas das emissões sob condições controladas. Um conjunto de experiências foi realizado para caracterizar as emissões provenientes da combustão de madeira de três espécies arbóreas comuns em Espanha: o carvalho negral (*Quercus pyrenaica*), o choupo negro (*Populus nigra*) e a faia (*Fagus sylvatica*), numa lareira e num recuperador de calor. Tanto os gases como a matéria particulada foram amostrados do fumo resultante da combustão da madeira. Os hidrocarbonetos totais (HCT) e os óxidos de carbono (CO₂ e CO) foram monitorizados utilizando analisadores automáticos, mais especificamente, um detetor de ionização de chama e um de infravermelho não dispersivo, respetivamente. As partículas finas (PM_{2.5}) foram recolhidas em filtros e posteriormente analisadas através de uma técnica termo-ótica por transmitância para determinar o conteúdo em carbono elementar e orgânico (EC e OC).

As emissões de CO, CO₂, HCT e PM_{2.5} variaram significativamente entre as diferentes fases de combustão. Geralmente, as emissões de CO, CO₂, HCT e PM_{2.5} provenientes da lareira foram superiores às do recuperador de calor.

Os fatores de emissão médios de CO, CO₂ e de HCT (g kg⁻¹ de biomassa queimada, em base seca) variaram nas gamas de 54.9–115.8, 1414.8–1879.3 e 5.2–27.8, respetivamente. Por sua vez, os fatores de emissão médios de partículas oscilaram entre 2.8 e 14.0 g kg⁻¹ de biomassa queimada (em base seca). Neste caso, com taxas de combustão mais elevadas, foi produzida significativamente menos massa de partículas por kg de madeira queimada do que com taxas de combustão mais baixas. A matéria carbonácea representou 73–85% da massa de partículas emitidas durante o processo de combustão, independentemente da espécie queimada. Relativamente aos carbonos orgânico e elementar, estes apresentaram fatores de emissão médios que variaram nos intervalos 1.6–10.5 e 0.4–0.9 g kg⁻¹ de biomassa queimada (em base seca), respetivamente. O conteúdo de carbono elementar das partículas emitidas a partir do recuperador de calor foi substancialmente maior do que as emitidas pela lareira, enquanto que o oposto foi observado para a fração de carbono orgânico.

A comparação das emissões deste estudo com dados da literatura evidenciou diferenças significativas entre os vários tipos de equipamentos de combustão, especialmente entre os aparelhos convencionais e os fogões modernos com uma eficiência de combustão mais elevada.

A taxa de emissão de fumo e a sua composição são altamente variáveis, dependendo do tipo de combustível, das características do aparelho de combustão, das condições de combustão e de operação e ainda das metodologias utilizadas nas análises.

keywords

Biomass, Domestic combustion, Woodstove, Fireplace, Exhaustion gas, PM_{2.5}, OC, EC.

abstract

Smoke from domestic wood burning has been identified as a major contributor to air pollution, motivating detailed emission measurements under controlled conditions. A series of experiments was performed to characterise the emissions from wood combustion in a fireplace and in a woodstove of three common species of trees grown in Spain: pyrenean oak (*Quercus pyrenaica*), black poplar (*Populus nigra*) and european beech (*Fagus sylvatica*). Both the gases and particulate fractions of smoke from wood combustion were sampled. Total hydrocarbons (THC) and carbon oxides (CO₂ and CO) were measured using automatic analysers with flame ionisation and non-dispersive infrared detectors, respectively. Fine particles (PM_{2.5}) from the smoke were concentrated in filters and analysed by a thermal-optical transmission technique to determine the elemental and organic carbon (EC and OC) content.

Emissions of CO, CO₂, THC and PM_{2.5} varied significantly among the different combustion stages. Generally, CO, CO₂, THC and PM_{2.5} emissions from the fireplace were higher than those from the woodstove.

The CO, CO₂ and THC average emission factors (g kg⁻¹ biomass burned, dry basis) were in the ranges 54.9–115.8, 1414.8–1879.3 and 5.2–27.8, respectively. Average particle emission factors varied between 2.8 and 14.0 g kg⁻¹ biomass burned (dry basis), with higher burn rates producing significantly less particle mass per kg wood burned than the low burn rates. The carbonaceous matter represented 73–85% of the particulate mass emitted during the combustion process, regardless of species burned. The average emission factors for organic and elemental carbon were in the intervals 1.6–10.5 and 0.4–0.9 g kg⁻¹ biomass burned (dry basis), respectively. The elemental carbon content of particles emitted from the woodstove was substantially higher than in the fireplace, whereas the opposite was observed for the organic carbon fraction.

The comparison of emissions from this study with literature data showed significant differences between the various types of combustion equipments, especially conventional appliances versus modern woodstoves with higher combustion efficiency.

The smoke emission rate and composition varied widely depending on fuel type, characteristics of the combustion equipment, operating and combustion conditions and also with methods used for the analysis.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO	1
1.2. AEROSSOL ATMOSFÉRICO	3
1.3. AEROSSOL CARBONOSO (CARBONO PARTICULADO)	5
1.3.1. Carbono Elementar	6
1.3.2. Carbono Orgânico	8
1.3.3. Técnicas de medição de EC e OC	9
1.3.4. Impactes do Aerossol Carbonoso	12
1.3.4.1. Efeitos no ambiente	12
1.3.4.2. Efeitos na saúde	13
1.3.4.3. Outros efeitos	14
1.4. COMBUSTÃO DE BIOMASSA	14
1.4.1. Emissões de poluentes resultantes da combustão de biomassa	17
1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO	21
 2. PARTE EXPERIMENTAL - AMOSTRAGEM, MEDIÇÃO E ANÁLISE DE AEROSSÓIS CARBONOSOS PROCEDENTES DA QUEIMA DE BIOMASSA	 23
2.1. SELEÇÃO DA BIOMASSA	23
2.2. CARACTERÍSTICAS DO COMBUSTÍVEL	26
2.3. INFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL	26
2.3.1. Sistemas de combustão	27
2.3.2. Túnel de diluição	28
2.3.3. Sistemas de amostragem e monitorização dos gases de exaustão	29
2.3.4. Sistema de amostragem de partículas (PM _{2.5})	31
2.3.4.1. Tipo de filtro utilizado na amostragem de partículas	32
2.3.5. Exaustor	33
2.4. DETALHES DA EXPERIÊNCIA	34
2.5. MÉTODOS ANALÍTICOS	37
2.5.1. Análise Gravimétrica	37
2.5.2. Análise Carbonácea	38
2.5.2.1. Método termo-ótico por transmitância (TOT)	38
2.5.2.2. Comparações entre métodos termo-óticos	42
2.6. METODOLOGIAS DE CÁLCULO	46
2.6.1. Determinação da concentração mássica de partículas	46
2.6.2. Determinação da concentração mássica de TC, EC e OC	48
2.6.3. Determinação da concentração mássica de CO ₂ , CO e HCT	50

2.6.4. Estimativa da evolução do consumo de biomassa	51
2.6.5. Fatores de emissão das partículas e dos compostos de carbono particulado	52
2.6.6. Fatores de emissão dos gases de exaustão	53
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE EXAUSTÃO	57
3.1.1. Combustão de madeira de Carvalho Negral	58
3.1.2. Combustão de madeira de Choupo	63
3.1.3. Combustão de madeira de Faia	66
3.2. FATORES DE EMISSÃO DE CO₂, CO E HCT	68
3.3. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO AEROSSOL CARBONOSO	71
3.3.1. Combustão de madeira de Carvalho Negral	74
3.3.2. Combustão de madeira de Choupo	77
3.3.3. Combustão de madeira de Faia	80
3.4. FATORES DE EMISSÃO DE PM_{2.5}, TC, OC E EC	84
3.4.1. Síntese dos fatores de emissão de PM _{2.5} , TC, OC e EC	90
3.4.2. Comparação com valores da literatura	91
3.5. LIMITAÇÕES E PRESSUPOSTOS DO SISTEMA TERMO-ÓTICO	95
4. CONCLUSÕES	97
5. PROPOSTAS DE MELHORIA PARA TRABALHOS FUTUROS	101
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXOS	121
A.1. REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DOS SISTEMAS DE COMBUSTÃO	122
A.2. BALANÇO MÁSSICO DO CARBONO	124

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Espécies arbóreas e biomassa queimada num lote de combustível. _____	24
Figura 2.2 – Distribuição florestal da espécie <i>Quercus pyrenaica</i> em Espanha e imagens da árvore. ____	24
Figura 2.3 – Distribuição florestal da espécie <i>Populus nigra</i> em Espanha e imagens da árvore. _____	25
Figura 2.4 – Distribuição florestal da espécie <i>Fagus sylvatica</i> em Espanha e imagens da árvore. _____	25
Figura 2.5 – Sistemas de combustão: a) lareira com chaminé associada, b) recuperador de calor com a chaminé isolada termicamente com fibra de cerâmica. _____	27
Figura 2.6 – Túnel de diluição: a) fração da conduta, b) secção de entrada. _____	28
Figura 2.7 – Representação dos sistemas de amostragem gasosa. _____	30
Figura 2.8 – Analisadores automáticos de gás, unidades de condicionamento e distribuição de gás, e computador de aquisição de dados e sistema de controlo. _____	30
Figura 2.9 – Sistema de amostragem de partículas: a) sistema de colheita, b) Tecora. _____	31
Figura 2.10 – Filtros amostrados durante um ensaio de queima de madeira de <i>Quercus pyrenaica</i> no recuperador de calor. _____	33
Figura 2.11 – Recuperador de calor. _____	36
Figura 2.12 – Analisador termo-ótico desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. _____	38
Figura 2.13 – Representação esquemática do analisador termo-ótico. _____	39
Figura 2.14 – Representação esquemática do interior do forno de quartzo. _____	40
Figura 2.15 – Representação da evolução do CO ₂ , da temperatura e do sinal do laser ao longo de uma análise. _____	41
Figura 2.16 – Exemplo de polinómio de 5 ^o grau de ajuste aos dados experimentais. _____	52
Figura 3.1 – Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de carvalho negral (<i>Quercus pyrenaica</i>), na lareira e no recuperador de calor. _____	62
Figura 3.2 – Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de choupo (<i>Populus nigra</i>), na lareira e no recuperador de calor. _____	65
Figura 3.3 – Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O ₂ , CO, CO ₂ e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia (<i>Fagus sylvatica</i>), na lareira e no recuperador de calor. _____	67
Figura 3.4 – Fatores de emissão de CO ₂ , obtidos a partir da queima dos três tipos de madeira em cada sistema de combustão. _____	68
Figura 3.5 – Fatores de emissão de CO, obtidos a partir da queima dos três tipos de madeira em cada sistema de combustão. _____	69
Figura 3.6 – Fatores de emissão de HCT, obtidos a partir da queima dos três tipos de madeira em cada sistema de combustão. _____	69
Figura 3.7 – Evolução das concentrações de PM _{2,5} , TC, OC e EC ao longo de quatro ensaios de queima de carvalho negral na lareira. _____	75

Figura 3.8 – Evolução das concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de carvalho negral no recuperador.	76
Figura 3.9 – Evolução das concentrações de CO, HCT e OC durante a combustão de um lote de madeira de carvalho negral: a) na lareira e b) no recuperador de calor.	77
Figura 3.10 – Evolução das concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de quatro ensaios de queima de madeira de choupo na lareira.	78
Figura 3.11 – Evolução das concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de madeira de choupo no recuperador.	79
Figura 3.12 – Evolução das concentrações de CO, HCT e OC durante a combustão de um lote de madeira de choupo: a) na lareira e b) no recuperador de calor.	80
Figura 3.13 – Evolução das concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de madeira faia na lareira.	81
Figura 3.14 – Evolução das concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de madeira de faia no recuperador.	82
Figura 3.15 – Evolução das concentrações de CO, HCT e OC durante a combustão de um lote de madeira de faia: a) na lareira e b) no recuperador de calor.	83
Figura 3.16 – Fatores de emissão médios de $PM_{2.5}$ e TC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão.	85
Figura 3.17 – Evolução do fator de emissão de $PM_{2.5}$ com a taxa de combustão de madeira de carvalho negral: a) na lareira e b) no recuperador de calor.	87
Figura 3.18 – Fatores de emissão médios de OC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão	88
Figura 3.19 – Fatores de emissão médios de EC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão	89
Figura 3.20 – Razões de OC/EC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão.	90
Figura A.1 – Representação esquemática do recuperador de calor.	122
Figura A.2 – Representação esquemática da lareira.	123
Figura A.3 – Quantidade de carbono emitido por cada poluente.	124
Figura A.4 – Percentagem de carbono emitido por cada poluente.	124

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Características da biomassa. _____	26
Tabela 2.2 – Caracterização das queimas. _____	34
Tabela 2.3 – Síntese de alguns protocolos de análise térmica do OC e do EC. _____	45
Tabela 3.1 – Síntese dos fatores de emissão de PM _{2.5} , TC, OC e EC e dos rácios de OC/EC, por espécie arbórea e sistema de combustão. _____	91
Tabela 3.2 – Comparação entre os fatores de emissão de partículas deste estudo com os da literatura. _____	93
Tabela 3.3 – Comparação entre as frações mássicas de carbono orgânico e elementar e os rácios OC/EC deste estudo com os da literatura. _____	94

Lista de Acrónimos

BC	Carbono negro (<i>Black carbon</i>)
bs	base seca
btq	base tal e qual
CC	Carbono carbonatado
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CuO	Óxido cúprico
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
EC	Carbono elementar (<i>Elemental carbon</i>)
EF	Fatores de emissão (<i>Emission factors</i>)
EUA	Estados Unidos da América
EUSAAR	<i>European Supersites for Atmospheric Aerosol Research</i>
FID	Detetor de ionização de chama (<i>Flame ionisation detector</i>)
H ₂	Hidrogénio
H ₂ O	Água
HCT	Hidrocarbonetos totais
IMPROVE	<i>Interagency monitoring of protected visual environments</i>
N ₂	Azoto
NIOSH	<i>National Institute of Occupational Safety and Health</i>
O ₂	Oxigénio
OA	Aerossol orgânico (<i>Organic aerosol</i>)
OC	Carbono orgânico (<i>Organic carbon</i>)
PAH's	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos/polinucleares (<i>Polycyclic/polynuclear aromatic hydrocarbons</i>)
PAS	<i>Photoelectric Aerosol Sensor</i>
PM	Material particulado (<i>Particulate matter</i>)
PM ₁	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 1 µm
PM ₁₀	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm
PM _{2,5}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2.5 µm
POC	Carbono orgânico pirolítico (<i>Pyrolytic organic carbon</i>)
POM	Matéria orgânica particulada (<i>Particulate organic matter</i>)
PTS	Partículas totais em suspensão

SOA	Aerossol orgânico secundário (<i>Secondary organic aerosol</i>)
STN	<i>Speciation Trends Network</i>
SVOC's	Compostos orgânicos semi-voláteis (<i>Semi-volatile organic compounds</i>)
TC	Carbono total (<i>Total carbon</i>)
TOR	Termo-ótico por refletância (<i>Thermal/Optical Reflectance</i>)
TOT	Termo-ótico por transmitância (<i>Thermal/Optical Transmittance</i>)
VOC's	Compostos orgânicos voláteis (<i>Volatile organic compounds</i>)
WSOC	Compostos orgânicos solúveis em água (<i>Water soluble organic compounds</i>)
<i>e.g.</i>	por exemplo (do latim <i>exempli gratia</i>)
<i>et al</i>	e outros (do latim <i>et alia</i>)
<i>etc.</i>	e outras coisas mais (do latim <i>et caetera</i>)

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo inicia-se com um pequeno enquadramento, onde é exposto de uma forma breve o tema do presente trabalho e o que este sustenta para a sua realização. A segunda e a terceira parte do capítulo caracterizam-se pela exposição de uma abordagem acerca dos aerossóis atmosféricos e carbonosos, respetivamente. O capítulo termina com um enfoque na combustão de biomassa, um eminente causador de poluição atmosférica ao nível global.

1.1. ENQUADRAMENTO

Atualmente, os países desenvolvidos apresentam uma grande dependência dos combustíveis fósseis para a produção de energia. Com o aparecimento de políticas ambientais e o iminente esgotamento dos combustíveis fósseis, há um forte incentivo para mudar para fontes de energia renováveis. Um crescente interesse pela biomassa como fonte de energia e de CO₂ neutro foi observado durante as últimas décadas, como uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis (Bohlin *et al.*, 1998; Fischer e Schrattenholzer, 2001) e mitigadora das emissões de gases com efeito de estufa (Tissari *et al.*, 2008b; Wierzbicka *et al.*, 2005). A combustão de biomassa é atualmente utilizada principalmente para a produção de calor e energia. No entanto, a queima de biomassa é uma das principais fontes de material particulado (PM) na atmosfera, e desempenha impactes significativos sobre a saúde humana (Lighty *et al.*, 2000), a qualidade do ar regional e global (Lelieveld *et al.*, 2001) e o clima (Chen e Bond, 2010; Langmann *et al.*, 2009).

As emissões provenientes da combustão de madeira em ambiente residencial são uma das principais fontes tanto de poluentes gasosos como de material particulado para a atmosfera (Johansson, 2002; Johansson *et al.*, 2004; McDonald *et al.*, 2000; Schmidl *et al.*, 2008; Tissari *et al.*, 2008b), principalmente no inverno (Boman, 2005; Gelencsér *et al.*, 2007; Krecl *et al.*, 2008; Puxbaum *et al.*, 2007).

Um dos problemas mais evidentes de poluição atmosférica consiste no aerossol atmosférico. Devido ao papel que este desempenha na atmosfera, tem-se verificado nas últimas décadas um particular interesse no seu estudo científico. Por conseguinte, pretende-se conhecer as suas fontes, entender a sua contribuição para a poluição atmosférica e perceber os efeitos

das condições atmosféricas na sua constituição e assim desenvolver meios de controlo de emissões e medidas de mitigação e prevenção.

A matéria carbonácea consiste num dos principais componentes do aerossol atmosférico, sendo usualmente dividida em dois componentes principais, o carbono orgânico (OC) e o carbono elementar (EC), também denominado por carbono negro (BC). Diversos métodos termo-óticos têm sido desenvolvidos com o intuito de proceder à diferenciação e quantificação do OC e do EC. A intercomparação entre os diferentes métodos e equipamentos é de extrema relevância, uma vez que facilita a comparação dos resultados obtidos para diferentes locais e tipos de fonte, para além de permitir uma validação de dados. Por outro lado, é indispensável o conhecimento da concentração e distribuição dos diferentes componentes do aerossol carbonoso, de modo a proceder-se a uma avaliação dos impactos que estes causam (Almeida, 2009).

Neste trabalho procedeu-se à quantificação do material carbonoso presente no aerossol emitido pela combustão de madeira de três espécies arbóreas (*Quercus pyrenaica*, *Populus nigra* e *Fagus sylvatica*), em instalações do tipo doméstico, através da recolha de partículas e posterior análise com um método termo-ótico anteriormente desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Este estudo foi realizado apenas para amostras de fração fina, mais precisamente para material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). Além disto, procedeu-se à avaliação da composição do gás de exaustão associado ao processo de queima.

Esta dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos. No primeiro capítulo, para além da parte introdutória onde se faz o enquadramento, encontra-se uma introdução geral sobre os aerossóis atmosféricos, sendo apresentada uma descrição mais detalhada acerca do aerossol carbonoso, da sua origem e transformação, dos seus efeitos no ambiente e na saúde pública e, por fim, efetua-se uma abordagem à combustão de biomassa e apresentam-se os objetivos do presente trabalho. No segundo capítulo, descrevem-se a infraestrutura experimental, os detalhes da experiência, os métodos analíticos utilizados, assim como algumas metodologias de cálculo. No terceiro capítulo são apresentados e discutidos, detalhadamente, os resultados da composição do gás de exaustão e do aerossol carbonoso, bem como dos respetivos fatores de emissão. No quarto, são expostas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido. E, por fim, no quinto capítulo, são apresentadas sugestões de

melhoria, com o intuito de ultrapassar as limitações verificadas ao longo do presente trabalho.

1.2. AEROSSOL ATMOSFÉRICO

O aerossol é um termo geral usado para uma mistura de partículas líquidas ou sólidas suspensas num gás (Lutgens e Tarbuck, 2007; Seinfeld e Pandis, 1998), apresentando essas partículas diâmetros que abrangem desde os poucos nanômetros (nm) às dezenas de micrómetros (μm) (Pöschl, 2005; Seinfeld e Pandis, 1998). Estas misturas são frequentemente designadas como matéria particulada ou simplesmente partículas e incluem poeiras, fumos, cinzas, pólen, esporos, nevoeiros, *sprays* e muitos outros materiais (Alves, 2005; Lutgens e Tarbuck, 1998).

As partículas do aerossol atmosférico são provenientes de uma grande variedade de fontes naturais e antropogénicas, e caracterizam-se como primárias ou secundárias, atendendo à sua origem e processos de formação (Pueschel, 1995). As partículas primárias são emitidas diretamente na forma líquida ou sólida e são provenientes de fontes como a queima de biomassa, a combustão incompleta de combustíveis fósseis, as erupções vulcânicas, os fogos florestais, as emanações derivadas de certas atividades industriais e viárias, as suspensões de poeiras do solo movidas pelo vento, o *spray* marinho e alguns materiais biológicos (fragmentos de plantas, microorganismos, pólen, etc.) (Alves, 2005; Baltensperger *et al.*, 2003; Lane *et al.*, 2007; Lutgens e Tarbuck, 2007; Pooley e Mille, 1999; Pöschl, 2005; Pueschel, 1995). As partículas secundárias, por outro lado, são formadas por processos de conversão gás-partícula na atmosfera (formação de partículas novas por nucleação e condensação de gases precursores) (Baltensperger *et al.*, 2003; Seinfeld e Pandis, 1998), podendo distinguir-se três categorias principais: aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários (Alves, 2001).

As dispersões aéreas variam imenso nas suas propriedades físicas e químicas, dependendo da natureza das partículas suspensas, da sua concentração no gás, do tamanho e forma, e da homogeneidade espacial da dispersão (Alves, 2005). Em geral, os componentes químicos predominantes da matéria particulada (PM) são o sulfato, o nitrato, a amónia, o sal marinho, a poeira mineral, os compostos orgânicos e o carbono negro ou elementar (Lane *et al.*, 2007; Seinfeld e Pandis, 1998).

Na investigação atmosférica o termo “material particulado fino” é normalmente restrito a partículas com diâmetros aerodinâmicos equivalentes inferiores a 1 μm (PM_{10}) ou inferiores a 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$). Até ao ano de 2008, o controlo da poluição do ar na Europa, era efetuado tendo em conta partículas maiores, até aos 10 μm (PM_{10}). As partículas finas ($\text{PM}_{2.5}$) foram incluídas nesse controlo após a publicação da Diretiva 2008/50/CE.

Os aerossóis estão incluídos entre os principais vetores da poluição e da radioatividade atmosférica, e participam em diversos fenómenos naturais que abrangem a formação de nuvens e precipitação (Kivekäs *et al.*, 2008; Reid *et al.*, 2005a; Reutter *et al.*, 2009; Rosenfeld *et al.*, 2008), o balanço radiativo da atmosfera (Horvath, 1998; McCracken, 2008), a visibilidade (Chow *et al.*, 2002; Lane *et al.*, 2007; Lutgens e Tarbuck, 2007; Watson, 2002), as permutas entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozono (Alves, 2005). Os aerossóis atmosféricos contribuem significativamente para o balanço da radiação da Terra, através da dispersão e absorção da radiação solar e terrestre (Pöschl, 2005). Além disso, as partículas em suspensão desempenham um papel importante na propagação de organismos biológicos, materiais reprodutivos e agentes patogénicos (pólen, bactérias, esporos, vírus, etc.), que podem causar ou aumentar o aparecimento de doenças cancerígenas, respiratórias, cardiovasculares, infecciosas e alérgicas (Dockery *et al.*, 1993; Englert, 2004; Lewtas, 2007; Lutgens e Tarbuck, 2007; Pope III *et al.*, 2002; Pope III e Dockery, 2006; Törnqvist e Ehrenberg, 1994).

Assim, os aerossóis possuem uma importância crucial na química e física da atmosfera, na biosfera, no clima e na saúde pública, influenciando o balanço energético da Terra, o ciclo hidrológico, a circulação atmosférica, e a abundância de gases com efeito de estufa e outros gases reativos (Pöschl, 2005).

Os parâmetros principais que determinam os efeitos no ambiente e na saúde provocados pelas partículas de aerossol são a sua concentração (Borrego *et al.*, 2010; Püeschel, 1995), o tamanho, a estrutura, a composição química e o tempo de residência que permanecem na atmosfera (Almeida, 2009; Pöschl, 2005). Estes parâmetros são, contudo, altamente variáveis espacial e temporalmente (Pöschl, 2005; Püeschel, 1995).

As partículas são, eventualmente, removidas da atmosfera através de dois mecanismos: deposição na superfície da terra sob influência, principalmente, da força gravitacional

(deposição seca) e incorporação em gotículas de água, quer durante a formação das nuvens, quer durante a precipitação (deposição húmida) (Pueschel, 1995; Seinfeld e Pandis, 1998).

A investigação sobre os aerossóis intensificou-se nas últimas décadas devido à sua interação com o ambiente e a saúde humana, prestando-se especial atenção às partículas emitidas por fontes antropogénicas, as quais compõem uma fração significativa do aerossol atmosférico (Almeida, 2008). Pelas características qualitativas e importância quantitativa da presença na atmosfera, as partículas constituem um dos principais poluentes monitorizados nas redes de medição da qualidade do ar (Alves, 2001).

1.3. AEROSSOL CARBONOSO (CARBONO PARTICULADO)

O estudo científico sobre o aerossol carbonoso tem sido um dos principais motivos de interesse no campo das ciências atmosféricas. As principais razões que levam o aerossol carbonoso a ser uma das temáticas mais estudadas a nível atmosférico, estão relacionadas com o facto de este representar uma fração significativa do aerossol atmosférico e de compreender uma grande variedade de poluentes, o que promove um dos problemas mais evidentes de poluição atmosférica (Gelencsér, 2004).

O aerossol carbonoso deixou de ser considerado um poluente de importância local ou regional e passou a ser visto como um componente atmosférico de importância global, isto porque se encontra envolvido em impactes complexos que tanto abrangem o nível local como global, tais como: os efeitos adversos na saúde humana, a redução da visibilidade, a modificação do forçamento radiativo, as alterações no clima, entre outros (Chu, 2005; Hansen e Nazarenko, 2004; Ramanathan *et al.*, 2001).

Para compreender os efeitos globais e regionais dos aerossóis carbonosos é necessário o conhecimento de diversas questões complexas relacionadas com a génese primária e secundária destes aerossóis, incluindo a sua composição, as propriedades de mistura, a higroscopicidade, o seu transporte e os mecanismos de remoção da atmosfera (Cerqueira *et al.*, 2004; Cheng *et al.*, 2011; Hand *et al.*, 2005).

O conteúdo carbonoso pode representar uma fração significativa na massa total das partículas atmosféricas – PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1 (Jones e Harrison, 2005), estimando-se que corresponda a 10-43%, 21-78% e até 70%, das suas massas, respetivamente (Pio *et al.*, 2011;

Querol *et al.*, 2009a; Zhang *et al.*, 2007). Deste modo, o material carbonoso constitui um importante componente da matéria particulada presente na atmosfera, especialmente em áreas urbanas, encontrando-se maioritariamente associado à fração fina do aerossol atmosférico (Castro *et al.*, 1999; Seinfeld e Pandis, 1998).

O carbono particulado é composto por uma mistura complexa de substâncias que contêm átomos de carbono, sendo geralmente classificadas em duas frações principais: o carbono elementar (EC) e o carbono orgânico (OC) (Castro *et al.*, 1999; Weingartner *et al.*, 2003). Para além destas duas frações, por vezes o aerossol carbonoso também apresenta na sua constituição uma pequena fração de materiais inorgânicos, constituída essencialmente por carbono carbonatado (CC), sendo este último, designado a maioria das vezes por carbonato (Carvalho *et al.*, 2006; Seinfeld e Pandis, 1998; Weingartner *et al.*, 2003). O carbono total (TC) representa a soma do EC, OC e CC (Li *et al.*, 2008; Solomon *et al.*, 2001).

Os carbonatos (principalmente CaCO_3 e MgCO_3) existem, geralmente, sob a forma de partículas supermicrométricas ressuspensas a partir do solo (Solomon *et al.*, 2001). As partículas de carbonato são de origem primária, encontram-se principalmente nas partículas grosseiras e fornecem geralmente uma contribuição reduzida para a matéria carbonácea total na atmosfera (Viidanoja *et al.*, 2002). Esta fração é negligenciada na maioria dos estudos (Jankowski *et al.*, 2008) por causa do tamanho e porque não há nenhuma técnica simples para determiná-la (é geralmente identificada por acidificação da amostra e por determinação do CO_2). No entanto, em determinadas áreas e/ou sob certas condições atmosféricas, as concentrações de aerossóis de carbonato podem ser significativas (Querol *et al.*, 2009b; Sillanpää *et al.*, 2005). Este constituinte não entra diretamente no âmbito do presente trabalho e, por isso, não será descrito mais detalhadamente.

1.3.1. CARBONO ELEMENTAR

O carbono elementar (EC), também designado por carbono negro (BC), carbono refratário ou carbono grafítico, é formado essencialmente por cadeias de carbono, apresentando uma estrutura química similar à grafite impura (Chow *et al.*, 2009; Seinfeld e Pandis, 1998).

O EC é emitido diretamente para a atmosfera, principalmente durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis e da queima de vários tipos de madeira, que vão desde da pequena escala, como o setor residencial, aos grandes incêndios florestais. (Bond *et al.*, 2004;

Bond *et al.*, 2007; Hara *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2011; Virkkula *et al.*, 2007). É um composto primário, uma vez que só pode ser produzido através de fontes de combustão.

O carbono elementar não é volátil nas condições ambientais e é definido como a fração de carbono que absorve fortemente a luz no visível, bem como no infravermelho e ultravioleta próximos, sendo muitas vezes referido como carbono negro (Afonso *et al.*, 2004; Weingartner *et al.*, 2003). Há no entanto uma diferença entre EC e BC, sendo o BC todo o carbono que apresenta cor negra e que envolve portanto também alguns compostos orgânicos complexos (Afonso *et al.*, 2004). De facto, a denominação de BC ao EC, e vice-versa, é bastante vulgar, e neste trabalho também se usa indistintamente essa designação, uma vez que o BC consiste maioritariamente em EC, e por isso são altamente correlacionados (Wallace, 2005).

O carbono elementar apresenta uma tonalidade negra, característica que o distingue do restante material carbonoso (Almeida, 2008; Weingartner *et al.*, 2003). É um elemento refratário em processos de oxidação e volatilização, devido à sua estrutura grafítica, sendo também um composto de difícil extração por processos químicos, em função de ser dificilmente atacado por ácidos ou solventes. Esta forma de carbono apresenta propriedades adsorptivas e catalíticas, o que lhe confere uma função importante no transporte e transformação de poluentes ao nível da troposfera, isto porque, devido à sua porosidade podem adsorver uma grande variedade de componentes químicos, como por exemplo PAH's (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). É um composto com elevados tempos de residência na atmosfera, constituindo um bom indicador da atividade antropogénica, podendo ainda ser usado em estudos dos processos de transporte atmosférico a longa distância (Castro, 1997).

As propriedades óticas do EC são muito importantes, uma vez que alguns dos métodos para a sua quantificação se baseiam nestas propriedades. Em análises óticas, o coeficiente de absorção mássica do carbono negro é o fator usado para converter a atenuação do feixe de luz devido à absorção por parte do conteúdo em EC dos aerossóis amostrados. A concentração de carbono negro relaciona-se com a atenuação da radiação luminosa que atravessa o meio filtrante amostrado (Afonso *et al.*, 2004; Weingartner *et al.*, 2003).

O carbono negro é um dos constituintes mais relevantes dos aerossóis na atmosfera da Terra, uma vez que é um componente importante do material particulado atmosférico (Bond *et al.*,

2004), por ser considerado das espécies de aerossóis mais abundantes que absorvem a luz na atmosfera (Seinfeld, 1986).

1.3.2. CARBONO ORGÂNICO

O carbono orgânico pode ser emitido diretamente para a atmosfera na forma particulada (OC primário) por fontes naturais ou antropogénicas ou é formado *in situ* a partir de reações atmosféricas (OC secundário) que envolvem precursores gasosos (processos de conversão gás-partícula) (Cabada *et al.*, 2004; Jiang *et al.*, 2011; Seinfeld e Pandis, 1998; Solomon *et al.*, 2001).

As fontes de OC primário são a combustão incompleta de materiais orgânicos de biomassa, emissões de combustíveis fósseis e a degradação de produtos que contêm carbono, tais como pneus de veículos, vegetação, entre outros (Jones e Harrison, 2005; Pio *et al.*, 2011; Saylor *et al.*, 2006). As fontes de OC não são totalmente conhecidas, especialmente a fração formada por processos atmosféricos secundários. O aerossol orgânico secundário (SOA) pode representar até 90% de OC, mesmo em áreas urbanas (Gelencsér *et al.*, 2007).

A formação de aerossol orgânico secundário aumenta tanto os níveis de OC no ambiente como as razões OC/EC. As razões OC/EC que excedem o valor previsto de emissão primária são uma indicação da formação de SOA (Cabada *et al.*, 2004). No entanto, estimativas de SOA baseadas nessas razões são altamente variáveis, dependendo das fontes, da estação e da localização (Khalil e Rasmussen, 2003; Ryu *et al.*, 2007).

Tem sido demonstrado que uma fração significativa de OC é formada por compostos orgânicos solúveis em água (WSOC) (Novakov e Penner, 1993), e assim estas partículas podem ser encontradas na fase aquosa na atmosfera.

O carbono orgânico consiste numa mistura diversificada de compostos orgânicos, onde se incluem moléculas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos (Alves *et al.*, 2001), e corresponde à fração volátil e não-absortiva do aerossol carbonoso (IPCC, 2007; Weingartner *et al.*, 2003).

Note-se que o carbono orgânico refere-se apenas a uma fração da massa do material orgânico (o resto é oxigénio, hidrogénio, azoto, etc.), mas porque a fração de carbono é medida diretamente, a designação é utilizada rotineiramente (Seinfeld e Pandis, 1998).

Ocasionalmente, com o objetivo de se considerar a contribuição de outros elementos para além de carbono contido em substâncias orgânicas (como O, N, H, S, etc.), a quantidade de matéria orgânica particulada (POM), isto é, a soma de componentes do aerossol orgânico (OA), é estimada através da multiplicação da concentração de OC por um fator que toma valores entre 1.3 e 2.2 (Chazette e Liousse, 2001; Hegg *et al.*, 1997; Liousse *et al.*, 1996; Pöschl, 2005; Reid *et al.*, 2005b; Turpin e Lim, 2001; Wolff *et al.*, 1991). O fator é escolhido em função da composição do aerossol amostrado, a sua origem e o seu grau de envelhecimento (Puxbaum e Tenze-Kunit, 2003; Stelson e Seinfeld, 1981).

1.3.3. TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE EC E OC

A relação entre o OC e o EC depende das técnicas de amostragem e de análise utilizadas para determinar as suas concentrações (Cabada *et al.*, 2004).

Os fenómenos de ressalto, a adsorção de gases orgânicos e a volatilização de constituintes das partículas durante e/ou após a amostragem criam incertezas na subsequente quantificação e análise da composição (Gelencsér, 2004). Os gases orgânicos são geralmente interpretados como OC por métodos térmicos e, possivelmente, como uma porção do EC quando o OC é carbonizado (Watson *et al.*, 2005).

Para a quantificação do carbono orgânico e elementar existente no aerossol atmosférico recorre-se a uma panóplia de métodos, normalmente classificados de métodos térmicos, óticos e termo-óticos (Watson *et al.*, 2005). Os métodos termo-óticos, como o nome indica, são uma junção dos processos dos métodos térmicos e dos óticos, e por isso menos sujeitos a interferências analíticas.

A diferenciação correta entre o OC e o EC é um desafio importante. Estes compostos são medidos diretamente por métodos de evolução térmica que quantificam a quantidade de carbono que abandona o filtro em diferentes temperaturas (Schmid *et al.*, 2001). Estes métodos utilizam diferentes combinações de temperatura e atmosferas de análise para evaporar e pirolisar do filtro amostrado, os compostos que contêm carbono e, em seguida, detetar os gases de carbono libertados (Watson *et al.*, 2005).

Muitos destes métodos usam dois estágios de temperatura, em que o carbono com evolução a temperaturas mais baixas (≈ 350 a 550°C) é denominado OC, e o carbono restante que evolui a temperaturas mais elevadas (≈ 650 a 1100°C) é chamado de EC (Watson *et al.*, 2005).

A temperaturas mais baixas é utilizado uma atmosfera não oxidante na qual o OC é volatilizado e a temperaturas mais elevadas é normalmente aplicada uma atmosfera oxidante, sendo o oxidante (tipicamente o oxigénio, que funciona como gás de arraste) adicionado após se ter assumido que a maior parte do OC deixou a amostra. O carbono libertado é convertido em dióxido de carbono (CO_2), que pode ser detetado diretamente ou convertido em metano (CH_4) para uma deteção mais sensível (Watson *et al.*, 2005).

Uma vez que o EC não é volátil, é libertado apenas por oxidação e assim é separado do OC. No entanto, o aquecimento num ambiente livre de O_2 , faz com que certos componentes de OC sofram pirólise e formem carbonizados não-voláteis, que absorvem a luz, material que pode ser confundido com o EC. A luz refletida ou transmitida através da amostra monitoriza o escurecimento do depósito de partículas no filtro, devido à carbonização do OC. Quando o O_2 é adicionado à atmosfera de análise a uma temperatura suficientemente elevada, o EC e o OC pirolítico (POC) são oxidados. Quando a luz refletida ou transmitida atinge a sua intensidade original, considera-se que o POC foi removido. Todo o carbono restante está associado ao EC que estava originalmente no filtro. Yang e Yu (2002) apontaram no seu estudo que o POC evolui antes do EC original, na análise térmica. O fenómeno de pirólise de compostos orgânicos é inevitável e consiste basicamente no processo pelo qual o OC, a altas temperaturas, altera a sua composição química, adquirindo uma estrutura semelhante à do EC (Castro, 1997).

Os diversos métodos termo-óticos aparentam ser semelhantes, mas contêm diferenças significativas em relação a: i) atmosferas de análise, ii) patamares de temperatura, iii) tempo de permanência em cada patamar, iv) monitorização ótica da pirólise, v) catalisador de oxidação, vi) método de deteção do carbono, vii) caudal do gás de arraste, entre outras (Watson *et al.*, 2005). Essas diferenças nem sempre são bem caracterizadas ou registadas juntamente com os resultados da análise, mas esta informação é fundamental para interpretar a variabilidade dos resultados. Por exemplo, Chen *et al.* (2004) e Chow *et al.* (2004) analisaram como os métodos termo-óticos por refletância - TOR (*Thermal/Optical Reflectance*) e por transmitância - TOT (*Thermal/Optical Transmittance*) podem determinar diferentes razões de OC/EC para vários tipos de amostras.

Devido a diferenças na estrutura de EC e nos métodos que separam operacionalmente o OC do EC, não há razão para esperar uma relação consistente entre as amostras medidas em

laboratórios diferentes (Watson *et al.*, 2005). Em alguns estudos, várias amostras efetuadas na mesma atmosfera foram enviadas para laboratórios diferentes. As comparações mostraram que a quantidade de TC foi a mesma nos instrumentos bem calibrados, mas as razões de OC/EC eram diferentes (Reisinger *et al.*, 2008).

Uma vez que o EC, geralmente, representa a menor fração do TC, ele exibe a maior variação entre os laboratórios. Schmid *et al.* (2001), através do estudo que efetuaram, mostraram que os desvios não foram consistentes entre diversas amostras com as mesmas características, medidas por diversos protocolos termo-óticos. Assim, foi demonstrado que as diferenças dependem das amostras analisadas, bem como dos instrumentos e métodos utilizados para as análises. Alguns dos fatores que podem favorecer esses desvios estão relacionados com (Watson *et al.*, 2005): i) depósitos não uniformes de partículas no filtro, ii) depósitos de partículas que são muito claras ou muito escuras, o que torna incertas as correções de carbonização por refletância e transmitância, iii) adsorção de vapores orgânicos no filtro, iv) carbonização do tecido do filtro durante o aquecimento, v) interações catalíticas e oxidativas entre o OC, o EC, e o material não-carbonoso das partículas amostradas, e vi) alterações nas propriedades óticas das partículas durante a evolução térmica.

Em suma, são observadas grandes diferenças na concentração destas duas frações quando são utilizados diferentes métodos, sobretudo devido à complexidade no estabelecimento do ponto de separação entre o OC e o EC (Cavalli *et al.*, 2010; Schmid *et al.*, 2001). O IMPROVE (*Interagency monitoring of protected visual environments*), o NIOSH (*National Institute of Occupational Safety and Health*) e o EUSAAR (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*) têm sido os protocolos termo-óticos mais amplamente utilizados pela comunidade científica que trabalha na área da química da atmosfera, diferindo nos pontos da temperatura programada, tempos de residência em cada patamar de temperatura e no uso de refletância ou transmitância para a correção do que provém da pirólise. Convém salientar, que os complementos favoráveis a estes métodos integrados são os instrumentos contínuos ou semi-contínuos, capazes de identificar variações diárias, os níveis de pico, e outros efeitos de curto prazo. O *Aethalometer* é um instrumento semi-contínuo que usa a técnica ótica para a medição do BC. No *Aethalometer* é utilizada uma fita de filtro de fibra de quartzo, para recolher o aerossol, que é iluminada por luz visível e o BC é determinado pela absorção da radiação (Wallace, 2005). Um instrumento contínuo, o *Photoelectric Aerosol Sensor* (PAS),

utiliza luz UV para ejetar eletrões a partir de material orgânico na superfície de aerossóis (Wallace, 2005).

1.3.4. IMPACTES DO AEROSSOL CARBONOSO

Os aerossóis desempenham um papel crucial para a poluição atmosférica, uma vez que podem suscitar a presença de substâncias na atmosfera em quantidades nefastas, que afetam os seres humanos, os animais, a vegetação, o clima e os materiais (Pueschel, 1995).

As características dos aerossóis que determinam os efeitos provocados, são as propriedades físicas (tamanho, forma, número), químicas (composição) e óticas (índice de refração). Estas propriedades são difíceis de avaliar por diversas razões. Uma delas é a forte variabilidade das concentrações do aerossol no espaço e no tempo. Isto deve-se ao facto de os tempos de residência das partículas na atmosfera serem pequenos (Pueschel, 1995).

Os aerossóis carbonosos provocam efeitos importantes sobre o clima e a saúde, como resultado das suas características físicas e químicas, e do seu tempo de vida e distribuição na atmosfera (Jacobson, 2001).

1.3.4.1. Efeitos no ambiente

As partículas de aerossol exercem uma variedade de efeitos importantes sobre o clima da Terra e sobre a composição química e dinâmica da atmosfera. A interação entre fatores atmosféricos, geofísicos, solares e geográficos influencia os efeitos climáticos dos aerossóis (Pueschel, 1995).

As partículas são, frequentemente, a forma mais evidente de poluição atmosférica, pois reduzem a visibilidade e deixam depósitos de sujidade sobre as superfícies com as quais entram em contacto (Lutgens e Tarbuck, 1998).

O papel do BC na atmosfera tem sido de crescente interesse do ponto de vista do balanço da radiação e do efeito direto do aerossol sobre a mudança climática por causa das suas propriedades de absorção (Hansen *et al.*, 2005; Ramanathan e Carmichael, 2008). O BC absorve a radiação de uma maneira muito eficaz ($0,34 \pm 0,25 \text{ m W}^{-2}$) (IPCC, 2007), tanto na atmosfera (Koch *et al.*, 2007) como depois da deposição, por exemplo sobre neve (Wang *et al.*, 2011a). Além disso, o BC pode ter uma importante influência no albedo da superfície, após a deposição em superfícies de neve (Hansen e Nazarenko, 2004; Hansen *et al.*, 2005).

Esta deposição pode levar à mudança do albedo, especialmente na banda do infravermelho e, como consequência, favorece a fusão da neve e o aumento do aquecimento (Hansen *et al.*, 2005). O BC é medido em áreas urbanas, rurais e de fundo, em todo o mundo (Virkkula *et al.*, 2007).

Estudos recentes sugerem que o BC tem efeitos climáticos importantes, causando a curto prazo o arrefecimento regional, mas a longo prazo o aquecimento global (Jacobson, 2002).

As propriedades catalíticas do carbono negro têm sido evidenciadas em processos oxidativos ocorrentes na atmosfera, nomeadamente na formação de sulfatos ácidos e na oxidação de compostos de azoto, com impactes no meio ambiente em função da contribuição destes óxidos para a formação de chuvas ácidas.

O OC particulado assume uma importância crucial, uma vez que pode alterar o balanço radiativo da atmosfera, isto porque é especialmente eficiente na dispersão da radiação solar. Pode também influenciar o ciclo hidrológico uma vez que uma fração de OC particulado é solúvel em água, o que o torna um participante ativo na génese das nuvens (Duarte *et al.*, 2007).

1.3.4.2. Efeitos na saúde

Um dos principais alvos de estudo dos aerossóis carbonosos é o impacto que estes têm na saúde humana.

O risco associado à inalação de partículas depende de características tais como, a dimensão, forma, reatividade e densidade das partículas, e ainda da zona do aparelho respiratório em que estas se depositam.

A capacidade de adsorção por parte das partículas de BC, juntamente com o tamanho submicrométrico que apresentam, confere a este composto um certo grau de toxicidade (Alves, 2001). Devido à porosidade das partículas e da sua grande área superficial, podem adsorver uma variedade de produtos químicos que estão presentes nas exaustões provenientes da combustão, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que são cancerígenos ou mutagénicos (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

1.3.4.3. Outros efeitos

O fenómeno de deposição da matéria particulada presente no ar atmosférico contribui para a sujidade verificada nas superfícies, sendo a presença do carbono negro detetável devido ao enegrecimento dessas superfícies, provocando problemas de deterioração, com consequentes implicações de restauro e conservação.

Como se viu anteriormente, o carbono negro na atmosfera pode participar na formação de chuvas ácidas, as quais levam à corrosão de materiais, podendo afetar edifícios, pontes ou monumentos, e assim à redução de valores patrimoniais e estéticos.

1.4. COMBUSTÃO DE BIOMASSA

A biomassa é definida amplamente como as espécies vegetais e arbóreas em que os seus tecidos contêm componentes estruturais e não estruturais como produtos do processo de fotossíntese, tais como celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos (Jenkins *et al.*, 1998; Simoneit, 2002). A variedade de compostos e a sua concentração na biomassa depende da espécie, do tipo de tecido, do local de crescimento e das condições de crescimento (Wardoyo, 2007).

As propriedades da biomassa têm um efeito importante sobre a sua combustão. Devido ao facto de ser essencialmente constituída por hidratos de carbono, a biomassa tem muito mais oxigénio, o elemento primário no processo de combustão, que os combustíveis fósseis convencionais, incluindo o carvão, correspondendo a cerca de 30 a 40% da matéria seca (Wardoyo, 2007). Por este motivo, teoricamente, a combustão da biomassa necessita de menor quantidade de ar (Tabarés *et al.*, 2000). No entanto, tal como nos combustíveis fósseis, o principal constituinte é o carbono, representa 30 a 60% da matéria seca, e distingue-se por ser o componente principal de poluição atmosférica procedente de processos de combustão (Khalil e Rasmussen, 2003). O hidrogénio é o terceiro maior componente, com cerca de 5 a 6% da matéria seca. Os compostos inorgânicos também são encontrados na constituição da biomassa seca, mas em muito menor quantidade, incluindo potássio, azoto, cloro, enxofre, sílica, entre outros (Jenkins *et al.*, 1998). A concentração e composição destes compostos da biomassa desempenham um papel importante na constituição das emissões de poluentes provenientes da sua queima (Wardoyo, 2007). Em

contraste com muitos outros combustíveis, o teor em matéria volátil da madeira é elevada, tipicamente 80% em peso seco, e isso afeta fortemente a combustão (Tissari, 2008).

Algumas das características que fazem da biomassa um bom combustível são a facilidade de secagem, o elevado poder calorífico, a baixa temperatura de ignição, o elevado teor em voláteis, a elevada taxa de combustão e a baixa energia de ativação (Tabarés *et al.*, 2000; Werther *et al.*, 2000). Estas propriedades são influenciadas tanto pelas características do combustível como pelas características do sistema de combustão. Por outro lado, certas características como a humidade, granulometria, densidade e heterogeneidade dos materiais lenhosos limitam a eficiência da sua combustão (Dias, 2002). Outro aspeto importante é o facto de ser praticamente impossível obter uma mistura completamente homogénea entre o combustível e o comburente, sobretudo quanto se entra em conta com o curto espaço de tempo em que ocorre a mistura (Tabarés *et al.*, 2000).

A queima, ou combustão, é um processo complexo que envolve reações químicas e físicas, e transferência de massa e de calor. É definida como uma combinação de reagentes, tais como combustível, água e ar, que reagem para produzir os produtos da combustão. Os compostos elementares (tais como C, H, O, N, S, etc.) que compõem o combustível em certas proporções determinam as características do processo de queima, tal como o teor de humidade (Wardoyo, 2007). Se o teor de humidade do combustível for elevado, o combustível não reage espontaneamente e uma certa quantidade de energia é necessária para evaporar a água. Isto reduz o poder calorífico do combustível, diminui a eficiência da combustão (Jenkins *et al.*, 1998) e promove a formação de fumo. Por outro lado, o conteúdo baixo de humidade faz com que o combustível queime mais rapidamente causando condições em que o teor em oxigénio é limitado, levando a uma combustão incompleta, o que aumenta a formação de partículas (Wardoyo, 2007).

A combustão é um processo químico pelo qual um material reage rapidamente com o oxigénio do ar produzindo luz e calor intenso e é composta por diversas fases de combustão que ocorrem sequencialmente, como a secagem e aquecimento, a pirólise e a combustão do resíduo carbonoso (Simoneit, 2002; Tissari, 2008).

Na primeira fase, as partículas do combustível aquecem até à temperatura de secagem, após a qual a maioria da água é vaporizada. A secagem das partículas do combustível poroso é

dependente do teor de humidade, das suas dimensões e, ainda, de algumas propriedades físicas, tais como a condutividade térmica e a capacidade calorífica (Tissari, 2008).

Quando a temperatura da biomassa é suficientemente elevada, inicia-se o processo de pirólise, originando a libertação dos voláteis (desvolatilização). Os parâmetros que influenciam a taxa de desvolatilização são a temperatura, a dimensão da partícula, o tempo de residência e o tipo de combustível utilizado (Abreu, 2009). Quanto maior for a temperatura final atingida pela partícula, maior será a quantidade de matéria volátil libertada. Esta temperatura está diretamente ligada ao seu tempo de residência, já que quanto maior for a duração da sua exposição, maior será a libertação de voláteis (Abreu, 2009). De entre as espécies químicas gasosas que constituem os produtos da desvolatilização destacam-se a água (H_2O), o dióxido de carbono (CO_2), o monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H_2) e os hidrocarbonetos leves (sobretudo metano - CH_4) (Abreu, 2009; Madeira, 2011; Tissari, 2008). Juntamente, existe também a libertação de vapores com peso molecular mais elevado, os quais se diferenciam dos gases referidos antes pelo facto de condensarem à temperatura ambiente. Estes compostos podem ser designados por alcatrões (são hidrocarbonetos pesados), sendo a sua taxa de vaporização dependente do seu peso molecular, pressão e temperatura (Dias, 2002). À superfície das partículas de biomassa, o vapor de água e os voláteis, incluindo os alcatrões, misturam-se com ar ambiente e a matéria combustível irá reagir com o oxigénio, formando a chama (Werther *et al.*, 2000). Esta fase é crucial para a combustão da biomassa, uma vez que, a principal fonte de energia provém da queima dos voláteis. Deste modo, a combustão dos voláteis no exterior da partícula com formação de chama irá fornecer a energia suficiente para que o processo de pirólise continue (Abreu, 2009). A pirólise é composta por várias reações complexas e químicas. Nesta fase, os constituintes do combustível começam a hidrolisar, oxidar e desidratar, e o calor libertado fornece a energia que é necessária para decompor as estruturas de grandes dimensões (e.g. celulose, hemicelulose e lenhina), a monómeros (Simoneit, 2002; Tissari, 2008).

Finalmente ocorre a combustão do resíduo carbonoso resultante do processo da pirólise. Este resíduo é composto na sua maioria por carbono e cinzas, podendo também incluir pequenas quantidades de hidrogénio, oxigénio e azoto (Madeira, 2011). A combustão heterogénea deste resíduo inicia-se quando a taxa de produção de voláteis se torna muito baixa, ou seja, quando se deixa de observar a presença de chama na superfície da partícula. Nessas

condições o oxigénio pode atingir a superfície do resíduo carbonoso, levando à combustão heterogénea (Dias, 2002). No entanto, a taxa de difusão do oxigénio na superfície do resíduo carbonoso é muito lenta. Isto restringe a taxa de combustão de carvão residual, portanto a combustão do carvão é a fase mais morosa (Tissari, 2008).

A combustão de biomassa é realizada em três estágios (Johansson, 2002; Wardoyo, 2007): ignição (*ignition*), combustão com chama (*flaming*) e combustão com ausência de chama (*smoldering*). A *ignition* é conhecida como a etapa de partida da queima e caracteriza-se pela secagem do combustível com o aumento da temperatura e a parte inicial da pirólise do combustível, uma vez que surgem condições para se dar a ignição dos voláteis (Tissari, 2008). A duração desta etapa depende em grande parte das propriedades do combustível, como o teor de humidade, a densidade e o tamanho (Koppmann *et al.*, 2005). A *flaming* envolve os processos de oxidação, hidrólise e de desidratação, sendo vulgarmente conhecida como a etapa principal da combustão. É a etapa mais eficiente da combustão, produzindo a menor quantidade de fumo por unidade de combustível consumido (Gonçalves, 2011). A *smoldering* constitui a etapa em que ocorre a combustão do resíduo carbonoso (Wardoyo, 2007).

A queima de biomassa pode derivar de um fenómeno natural ou antropogénico. De origem natural destacam-se sobretudo os incêndios florestais, e de origem antropogénica evidenciam-se as atividades industriais e residenciais. Em áreas residenciais a queima de biomassa é efetuada em lareiras, recuperadores de calor, entre outros aparelhos (Wang *et al.*, 2011b), sendo sobretudo utilizada para aquecimento (Borrego *et al.*, 2010; Hellén *et al.*, 2008; Heringa *et al.*, 2011).

1.4.1. EMISSÕES DE POLUENTES RESULTANTES DA COMBUSTÃO DE BIOMASSA

A queima de biomassa tem sido reconhecida como um dos principais contribuintes de emissão de poluentes para a atmosfera. Alguns dos poluentes emitidos são: a matéria particulada, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos/polinucleares (PAH's), o CO, o CO₂, os aldeídos, os ácidos orgânicos, os compostos orgânicos voláteis (VOC's) e semi-voláteis (SVOC's), as dioxinas e furanos, os compostos à base de enxofre e de azoto, o ozono e os oxidantes fotoquímicos, as partículas de fração inorgânica, e os radicais livres (Hedberg *et al.*, 2002; Johansson *et al.*, 2004; Tissari *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2011b; Wardoyo, 2007). Sendo a matéria particulada o poluente que tem causado maior preocupação na comunidade

científica que se tem dedicado ao estudo das emissões pela combustão de biomassa, e é também a mais detalhada no presente trabalho.

A queima de biomassa contribui significativamente para o conteúdo de partículas na atmosfera, produzindo cerca de 1.04×10^8 toneladas de partículas totais em suspensão (PTS) por ano e contribuindo com aproximadamente 38% da totalidade de material particulado emitido por ano (Wardoyo, 2007).

A quantificação e caracterização das emissões de partículas resultantes da queima de biomassa no sector residencial são conduzidas em laboratórios ou diretamente do ar atmosférico, dependendo da finalidade das medições. Em laboratório, as medições *in situ* têm sido utilizadas para caracterizar as propriedades das partículas a partir das fontes, enquanto as medições no ar ambiente são realizadas para caracterizar a idade das partículas (Wardoyo, 2007). As medições de partículas em laboratório são realizadas utilizando fogões, lareiras, entre outros sistemas de combustão (Hedberg *et al.*, 2002; McDonald *et al.*, 2000; Schmidl *et al.*, 2011).

Os numerosos estudos realizados sobre a emissão de poluentes em diferentes tipos de instalações de combustão doméstica de madeira confirmam a grande variedade de poluentes atmosféricos emitidos durante a combustão (Hedberg *et al.*, 2002; Johansson *et al.*, 2004; McDonald *et al.*, 2000; Oanh e Dung, 1999; Oanh *et al.*, 2005; Rau, 1989; Schauer *et al.*, 2001). As emissões são variáveis de queima para queima e dependem de vários fatores, tais como: as espécies de madeira, a composição e propriedades da madeira, a estrutura e tipo de dispositivos de combustão, o arejamento, as condições de combustão e as condições de operação (e.g. as técnicas de diluição utilizadas e os procedimentos de amostragem) (Dasch, 1982; Hays *et al.*, 2002; Hedberg *et al.*, 2002; Hellén *et al.*, 2008; Janhäll *et al.*, 2010; Johansson, 2002; Johansson *et al.*, 2004; Lipsky e Robinson, 2005; McDonald *et al.*, 2000; Rau, 1989).

As propriedades físicas, tais como o teor de humidade e a densidade da madeira, determinam a taxa de aquecimento e a eficiência térmica. O teor de humidade e densidade oscilam entre 5–60% e $400\text{--}1500 \text{ kg m}^{-3}$, respetivamente. O teor de humidade não deve exceder os 60%, uma vez que a energia gerada a partir da biomassa seria menor do que a necessária para evaporar a água. As propriedades químicas, tais como as análises próxima e elementar, os

grupos funcionais e poder calorífico, regulam o processo de combustão (González *et al.*, 2006).

As condições de queima são inconstantes devido à temperatura, que é a variável mais importante que determina a composição das partículas, e que geralmente não é controlada durante os testes de laboratório. A temperatura de combustão depende principalmente do arejamento, mas também é influenciada pela quantidade de madeira, o tempo do ciclo de combustão, o teor de humidade da madeira, e do *design* do dispositivo de combustão (Rau, 1989). Num estudo mais recente, realizado por McDonald *et al.* (2000), constatou-se que o tipo de dispositivo de combustão que é utilizado tem bastante influência na emissão de poluentes, sendo os dispositivos modernos de combustão, normalmente, associados a menores emissões (Ezzati *et al.*, 2000; Johansson *et al.*, 2003; Johansson *et al.*, 2004).

A queima de madeira de baixa qualidade (e.g. com teor de humidade alto), o sobrecarregamento da câmara de combustão ou o insuficiente fornecimento de ar, são exemplos de condições que podem levar a uma combustão incompleta, caracterizada por baixas temperaturas e elevadas emissões (Bølling *et al.*, 2009).

Têm sido feitas experiências com o intuito de compreender os mecanismos de formação das partículas procedentes da queima da biomassa (Johansson, 2002; Simoneit, 2002). No entanto, devido aos muitos fatores que influenciam a formação das partículas e da complexidade dos processos de queima, o conhecimento desses mecanismos é muito limitado.

Os fatores de emissão, expressos em massa de partículas produzidas por unidade de massa de madeira queimada (g kg^{-1}), são importantes para compreender os impactes na saúde humana e nas alterações globais e climáticas. Existem estudos que se têm centrado maioritariamente em fatores de emissão de material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a $2.5 \mu\text{m}$. Isto porque o material particulado libertado tem sido medido a partir da combustão de diferentes tipos de biomassa, e a maioria das partículas foi apresentada como sendo do tipo $\text{PM}_{2.5}$ (Hedberg *et al.*, 2002; Hueglin *et al.*, 1997; Lighty *et al.*, 2000). Os fatores de emissão de $\text{PM}_{2.5}$ relacionados com a queima de biomassa têm oscilado entre os 0.2 e os 12 g kg^{-1} (Fine *et al.*, 2001; Fine *et al.*, 2002; Fine *et al.*, 2004; McDonald *et al.*, 2000).

As partículas provenientes da queima de biomassa consistem em três grandes componentes: o carbono orgânico, o carbono negro e os elementos inorgânicos. O carbono orgânico e o carbono negro compõem 50 a 70% da massa total das partículas emitidas, e cerca de 55% e 5-20% da massa de partículas finas é classificada com estes compostos, respetivamente (McDonald *et al.*, 2000; Wardoyo, 2007). A proporção de carbono negro e de carbono orgânico nas partículas provenientes da queima de biomassa varia na gama de 1:8 - 1:12 (Wardoyo, 2007). As concentrações de carbono negro e orgânico emitidas durante a queima de biomassa variam de acordo com a fase de combustão.

Numa escala global, a queima de biomassa contribui com até 90% das partículas primárias de carbono orgânico (OC) geradas pela combustão (Bond *et al.*, 2004). A queima de madeira é responsável por mais de 30% da matéria particulada carbonosa presente na Europa (Simpson *et al.*, 2007), apresentando um maior contributo durante o inverno (Caseiro *et al.*, 2009; Gelencsér *et al.*, 2007; Glasius *et al.*, 2006). Assim, autores como Puxbaum *et al.* (2007) argumentaram que as emissões provenientes da queima doméstica de madeira poderão ser responsáveis por até 70% da matéria orgânica particulada na atmosfera de localidades rurais europeias, durante o inverno.

Outros componentes das partículas originárias da queima de biomassa são os elementos inorgânicos. Aproximadamente 10% das partículas finas do fumo são constituídas por compostos inorgânicos tais como potássio, cloro, enxofre, magnésio, sódio, cálcio, entre outros (Johansson, 2002; Wardoyo, 2007). Os elementos inorgânicos desempenham um papel significativo no enriquecimento de espécies associadas com a produção de aerossol secundário (Reid *et al.*, 2005b).

Em suma, para se ter uma melhor compreensão sobre os mecanismos da queima de biomassa, é necessário investigar problemas complexos, incluindo o processo de combustão, a transformação de compostos da biomassa em outros produtos, as características dos produtos em cada fase de combustão, os fatores que influenciam as características de queima e produção de emissões, e as relações entre esses fatores.

1.5. OBJETIVOS DO TRABALHO

O fumo proveniente da queima de biomassa, no meio residencial, tem sido identificado como um dos principais contribuintes para a poluição atmosférica, facto que tem vindo a intensificar as medições detalhadas destas emissões, sob condições controladas (e.g. Calvo *et al.* (2011d); Fernandes *et al.* (2011); Fine *et al.* (2004); Gonçalves *et al.* (2010a); McDonald *et al.* (2000)). Em Espanha, tal como em outros países, existe falta de informação sobre as características das emissões provenientes de sistemas domésticos de combustão de biomassa (Calvo *et al.*, 2011b). As emissões e a composição de poluentes emitidos (gases e partículas) por estes sistemas diferem por espécies arbóreas, pelas condições de queima (Alves *et al.*, 2009a; Fernandes *et al.*, 2010), pelo tipo de aparelho de combustão (Johansson *et al.*, 2004; McDonald *et al.*, 2000), entre outros fatores. Por isso, é desejável a obtenção de dados específicos, a nível regional, das características químicas das emissões da combustão de biomassa, já que existem muitas variações entre os perfis publicados (e.g. Fine *et al.* (2004) e Schmidl *et al.* (2008)).

Os objetivos principais deste trabalho são: i) caracterizar as emissões provenientes da combustão da madeira de três espécies arbóreas típicas em Espanha (*Quercus pyrenaica*, *Populus nigra* e *Fagus sylvatica*) e utilizada para aquecimento doméstico, numa lareira e num recuperador de calor; ii) comparar os resultados obtidos na lareira com os do recuperador, em termos de emissão de gases e PM_{2.5}; e iii) comparar os resultados com os obtidos noutros estudos.

Com este trabalho pretende-se contribuir para a redução das lacunas existentes nesta vertente da poluição atmosférica, uma vez que representa um passo para uma melhor caracterização dos perfis de emissão de poluentes provenientes da queima de madeira, de espécies arbóreas que crescem na Península Ibérica, mais concretamente em Espanha. Assim, este estudo vai fornecer dados sobre as características das emissões neste sector de atividade (combustão residencial) e a contribuição desta fonte de emissões para a poluição atmosférica, e ainda melhorar o desenvolvimento de inventários de emissões.

2. PARTE EXPERIMENTAL - AMOSTRAGEM, MEDIÇÃO E ANÁLISE DE AEROSSÓIS CARBONOSOS PROCEDENTES DA QUEIMA DE BIOMASSA

O trabalho experimental envolveu a realização de vários ensaios de queima de biomassa e análises laboratoriais. A justificação da escolha da biomassa selecionada e a exposição das suas características, a apresentação da infraestrutura experimental e a descrição dos detalhes da experiência é efetuada neste capítulo. Nele incluem-se também descrições dos métodos analíticos utilizados na determinação da fração carbonosa dos aerossóis resultantes da queima de biomassa. Encerra-se o capítulo com a exposição de algumas metodologias de cálculo utilizadas no tratamento dos resultados.

2.1. SELEÇÃO DA BIOMASSA

A necessidade de obter informação sobre as características das emissões provenientes da queima de biomassa de origem espanhola, em sistemas de combustão, influenciou na seleção da biomassa. A obtenção de fatores de emissão é imprescindível não apenas para obrigações de notificação internacional, mas também para a aplicação de metodologias de distribuição da fonte de emissão e implementação de medidas mitigadoras. Neste sentido, foram selecionadas três espécies arbóreas comuns em Espanha (Figura 2.1) e que são utilizadas usualmente no aquecimento doméstico: o carvalho negral (*Quercus pyrenaica*), o choupo negro (*Populus nigra*) e a faia (*Fagus sylvatica*).

A biomassa utilizada era nativa de Espanha, mais precisamente, da zona de Curueño, pertencente ao município de Santa Colomba de Curueño, província de León, comunidade autónoma de Castela e Leão (carvalho negral e choupo negro), e da comunidade autónoma de Navarra, cujo território corresponde também à província do mesmo nome (faia). Na Figura 2.2, Figura 2.3 e Figura 2.4 é possível observar a distribuição da espécie *Quercus pyrenaica*, *Populus nigra* e *Fagus sylvatica*, respetivamente, no território espanhol.

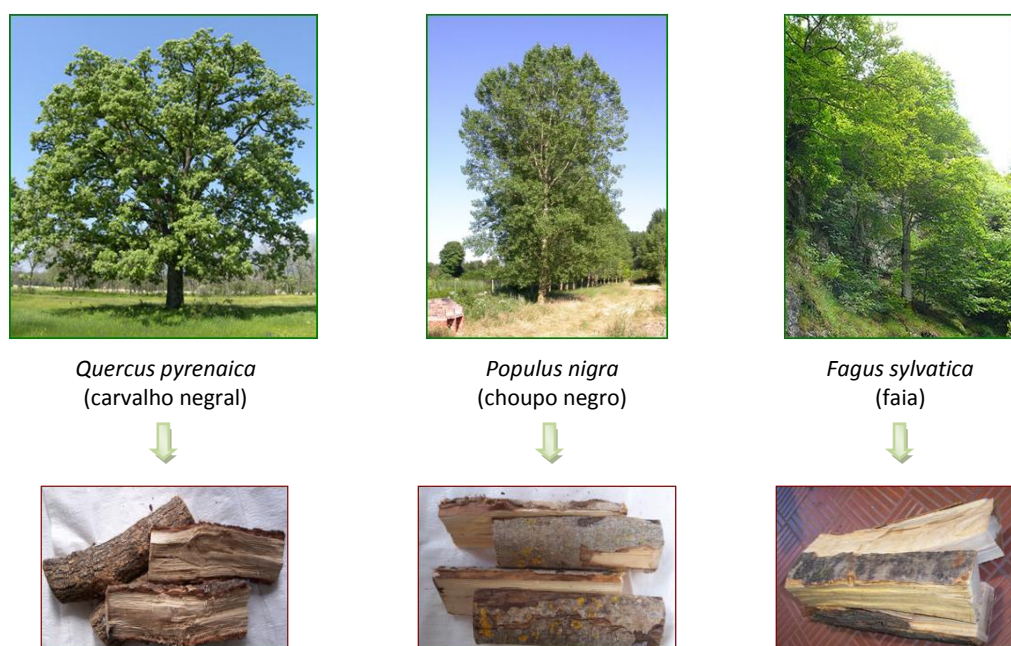


Figura 2.1 – Espécies arbóreas e biomassa queimada num lote de combustível.

Fonte: Adaptado de Calvo *et al.* (2011b).

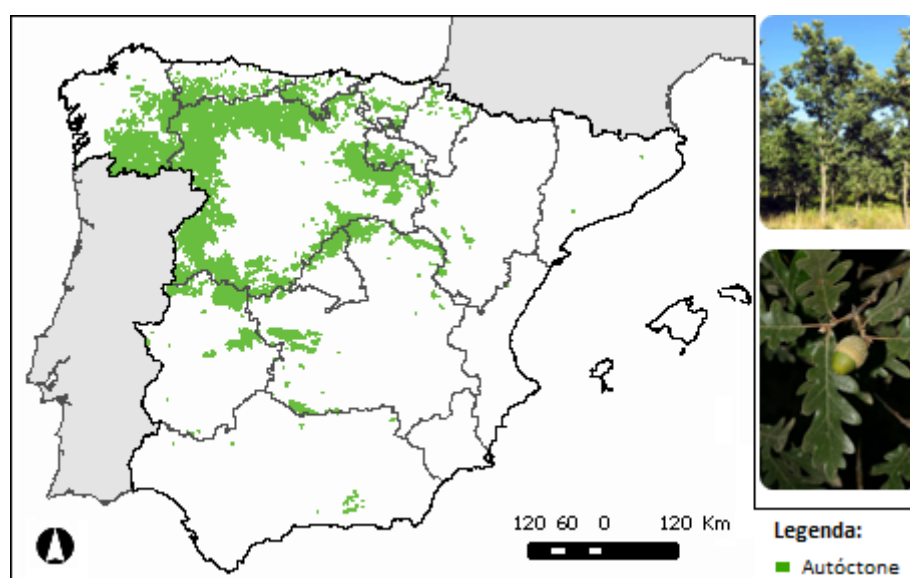


Figura 2.2 – Distribuição florestal da espécie *Quercus pyrenaica* em Espanha e imagens da árvore.

Fonte: Adaptado de <http://iniagis.inia.es/Quercus%20pyrenaica/>.

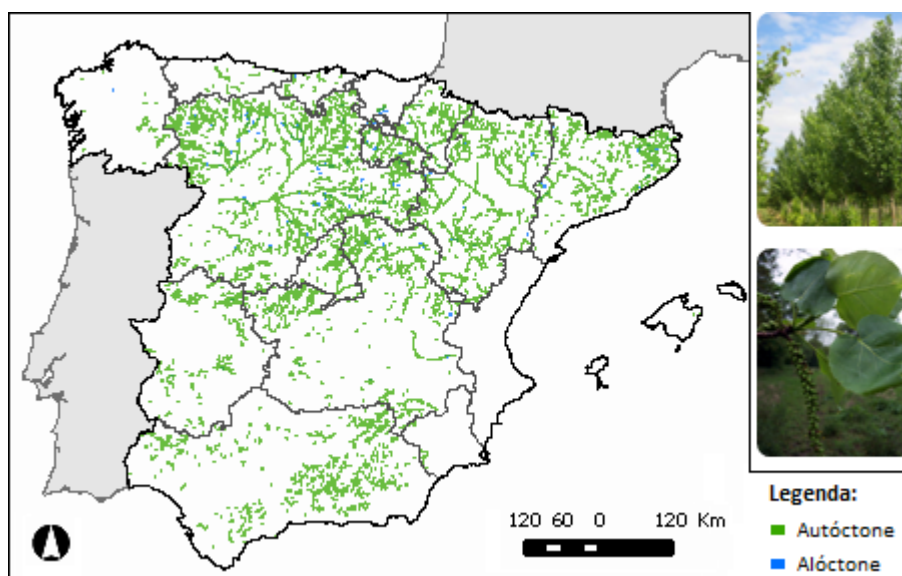


Figura 2.3 – Distribuição florestal da espécie *Populus nigra* em Espanha e imagens da árvore.

Fonte: Adaptado de <http://iniagis.inia.es/Populus%20nigra/>.

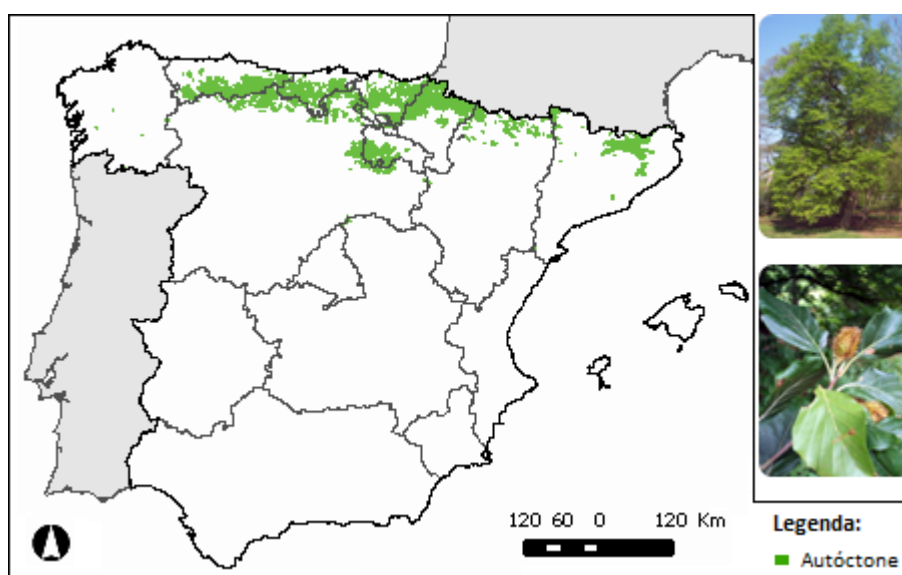


Figura 2.4 – Distribuição florestal da espécie *Fagus sylvatica* em Espanha e imagens da árvore.

Fonte: Adaptado de <http://iniagis.inia.es/Fagus%20sylvatica/>.

A distribuição arbórea é diretamente influenciada pela situação biogeográfica, o tipo de clima e bioclima, a geologia, a orografia, o regime de ventos, a hidrografia e a paleoecologia (Alves *et al.*, 2009b).

2.2. CARACTERÍSTICAS DO COMBUSTÍVEL

Foi utilizado como combustível madeira das três espécies arbóreas, encontrando-se na Tabela 2.1 a composição elementar, o conteúdo em cinza e a humidade da biomassa utilizada no decorrer do trabalho experimental. O teor em cinzas e a humidade foram determinados segundo as normas CEN/TS 14775 e CEN 14774-3, respetivamente. A análise elementar foi efetuada num laboratório externo, situado em Lisboa (*Stable Isotopes and Instrumental Analysis Facility – SIIAF*).

Tabela 2.1 – Características da biomassa.

			<i>Q. pyrenaica</i>	<i>P. nigra</i>	<i>F. sylvatica</i>
			R	L	ild
<i>Análise imediata</i> (% massa, btq)	Humidade	R	9.7	6.6	7.9
		L	7.5	5.6	11.0
<i>Análise elementar</i> (% massa, bs)	Cinza		2.94	0.53	0.42
	C		47.22	48.86	47.97
	H		5.94	6.26	6.26
	N		0.20	0.07	0.04
	S		ild	ild	ild
	O (por diferença)		43.70	44.28	45.31

R – Recuperador de calor; L – Lareira; ild – inferior ao limite de deteção; btq – base tal e qual; bs – base seca.

Os troncos das árvores foram cortados em quatro parcelas, apresentando cada parcela um comprimento entre os 0.3 e os 0.4 m e um peso entre os 0.3 e os 0.7 kg. O conjunto destes quatro pedaços de madeira é denominado, nesta dissertação, por lote de combustível (Figura 2.1).

2.3. INFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL

A infraestrutura experimental é composta pelo sistema de combustão (recuperador de calor ou lareira), e respetiva chaminé, o sistema de amostragem e caracterização dos gases de exaustão, o túnel de diluição, o sistema de amostragem de partículas e por um sistema de controlo e aquisição de dados. Nesta infraestrutura foi alterado no decorrer dos ensaios de queima, o sistema de combustão e a respetiva chaminé, que se encontrava acoplada, consoante se pretendia utilizar o recuperador de calor ou a lareira. Os restantes equipamentos encontravam-se completamente interligados e foram utilizados nos testes de ambos os sistemas de combustão.

No Anexo 1 encontram-se as representações esquemáticas dos sistemas de combustão (Figura A.1 e Figura A.2).

2.3.1. SISTEMAS DE COMBUSTÃO

As experiências de queima de biomassa foram efetuadas em dois aparelhos utilizados, usualmente, no aquecimento doméstico: i) uma lareira aberta (Figura 2.5 a), em tijolos, operada manualmente em modo descontínuo e sem controlo do ar de combustão e ii) um fogão de lenha (Figura 2.5 b), em ferro fundido e aço inoxidável, usualmente designado por recuperador de calor, operado manualmente em modo descontínuo e com controlo manual do ar de combustão (alimentação controlada do ar).

A lareira apresenta um volume de 0.15 m^3 e contém uma conduta de exaustão (chaminé) associada (Figura 2.5 a) com diâmetro interno de 0.20 m e altura de 2.7 m .

O recuperador de calor é composto por uma câmara de combustão com um volume de 0.093 m^3 , correspondente a uma altura de 0.44 m , a uma largura 0.59 m e a um comprimento de 0.36 m . É equipado com uma chaminé, com um diâmetro interno de 0.20 m e uma altura de 3.30 m , que, por razões de segurança de operação, encontra-se isolada termicamente com fibra de cerâmica (Cerablanket, 128 kg m^{-3} , 0.025 m de espessura, $0.23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), no primeiro metro acima da saída do fogão (Figura 2.5 b), visto que pode atingir temperaturas da ordem dos 400°C (Silva e Caetano, 2008).



Figura 2.5 – Sistemas de combustão: a) lareira com chaminé associada, b) recuperador de calor com a chaminé isolada termicamente com fibra de cerâmica.

Ambos os sistemas de combustão encontram-se assentes sobre uma plataforma móvel, para facilitar o seu manuseamento.

2.3.2. TÚNEL DE DILUIÇÃO

O túnel de diluição consiste num tubo de secção circular com um diâmetro interno de 0.20 m e um comprimento com cerca de 11.0 m (Figura 2.6 a). Apresenta uma secção de entrada mais larga (0.22 m de diâmetro), comparativamente com a chaminé dos sistemas de combustão, para captar, por sucção, o efluente de exaustão (é visível na Figura 2.6 b, a secção mais larga do túnel de diluição e o respetivo estreitamento, e o efluente a ser sugado da saída da chaminé para o interior do túnel de diluição). Este túnel funciona em depressão e encontra-se a uma distância de aproximadamente 0.36 m da saída da chaminé (ver Figura 2.6 b), sendo esta abertura uma entrada para o ar de diluição (ar ambiente). Deste modo, o túnel de diluição é o local onde ocorre a mistura e consequente diluição do efluente de exaustão proveniente da queima com o ar ambiente.

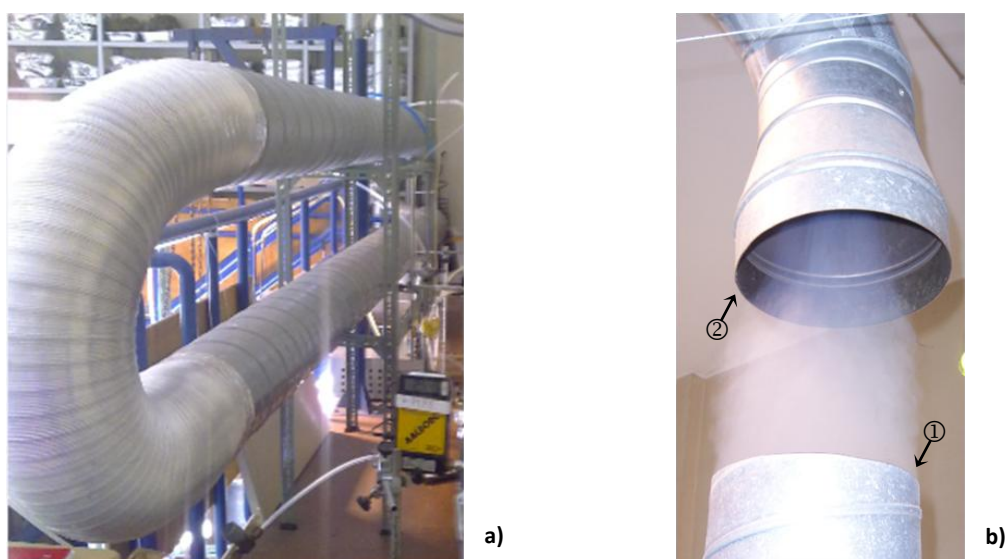


Figura 2.6 – Túnel de diluição: a) fração da conduta, b) secção de entrada.

Legenda: 1- saída da chaminé do sistema de combustão; 2- entrada do túnel de diluição.

O túnel de diluição é comumente utilizado para caracterizar as emissões de partículas provenientes da combustão e de outras fontes de alta temperatura, porque simula o arrefecimento rápido e a diluição que ocorre quando o efluente de exaustão se mistura com o ar atmosférico (Calvo *et al.*, 2011a; Fernandes *et al.*, 2010; Lipsky e Robinson, 2005). Este

processo influencia a distribuição entre gases e partículas, de material semi-volátil, no fluxo gasoso (Gonçalves *et al.*, 2010a).

2.3.3. SISTEMAS DE AMOSTRAGEM E MONITORIZAÇÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO

A amostragem dos gases de exaustão, mais precisamente dos hidrocarbonetos totais (HCT), dos óxidos de carbono (CO e o CO₂) e do oxigénio (O₂), foi realizada na conduta de exaustão de ambos os sistemas de combustão.

Para a monitorização dos óxidos de carbono e do oxigénio o sistema de amostragem e caracterização é constituído por uma sonda de amostragem, um conjunto de unidades de condicionamento e de distribuição de gás, e um conjunto de analisadores automáticos de gás em linha. A sonda de amostragem situa-se na conduta de exaustão (1 na Figura 2.7) e a amostragem dos gases neste local respeita as condições necessárias para assegurar um escoamento completamente desenvolvido e uma mistura homogénea dos gases. Deste modo, é garantida a representatividade dos gases que estão a ser emitidos pela combustão (Duarte, 2011; Fernandes *et al.*, 2011). A sonda possui um filtro de fibra de cerâmica na ponta e um sistema externo de arrefecimento (2 na Figura 2.7), com a finalidade de remover o material particulado e de condensar os alcatrões presentes no efluente de exaustão, respetivamente. Um termopar tipo-K (3 na Figura 2.7) proporciona uma leitura contínua da temperatura no ponto de amostragem dos gases e consequentemente à saída da chaminé.

Os analisadores de gases são precedidos por um sistema de remoção de partículas, uma bomba de amostragem e um permutador de calor imerso num banho de gelo para arrefecer o efluente gasoso e remover o vapor de água por condensação. Durante cada ciclo de amostragem, as concentrações de CO₂ e CO foram determinadas utilizando um analisador infravermelho não dispersivo e as de O₂ através de um analisador paramagnético. A remoção prévia do material particulado e da humidade do efluente de exaustão visa evitar constrangimentos no funcionamento destes analisadores.

Os hidrocarbonetos totais são recolhidos através de uma sonda aquecida a 190 °C, que também dispõe de um filtro de fibra de cerâmica na ponta, e reencaminhados por uma linha de amostragem (4 na Figura 2.7), também ela aquecida (a 190 °C), diretamente para a câmara do analisador automático. Neste caso, o analisador é um detetor de ionização de chama (FID) que fornece as concentrações de hidrocarbonetos em metano-equivalente. A linha de

amostragem é aquecida com o intuito de evitar a condensação dos alcatrões, uma vez que estes condensam à temperatura ambiente.

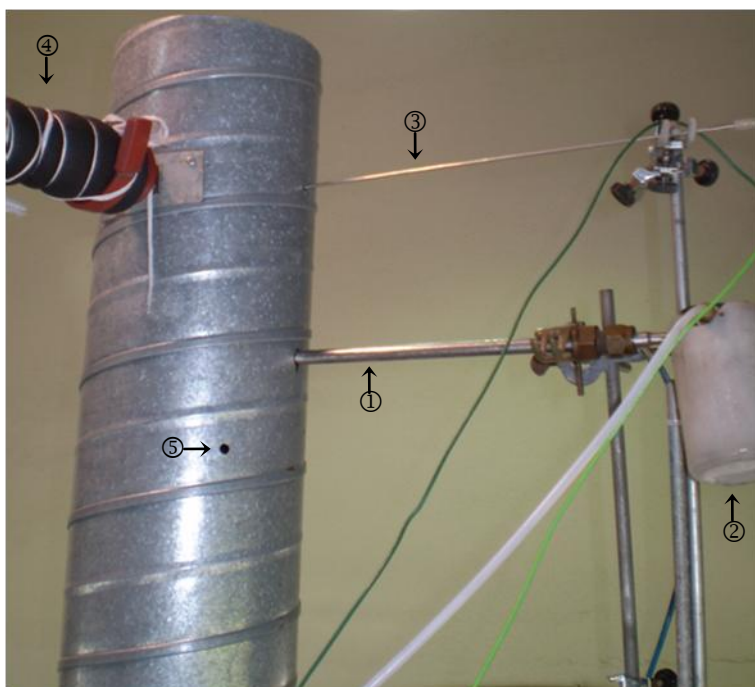


Figura 2.7 – Representação dos sistemas de amostragem gasosa.

Legenda: 1- sonda de amostragem (CO, CO₂ e O₂); 2- sistema externo de arrefecimento; 3- termopar do tipo-K; 4- linha de amostragem dos HCT, aquecida a 190°C; 5- orifício para o tubo de Pitot (existe apenas na chaminé da lareira).

A operação e monitorização da amostragem de gás e das unidades de condicionamento e distribuição, foram realizadas por um sistema informático de controlo e aquisição de dados (Figura 2.8).



Figura 2.8 – Analisadores automáticos de gás, unidades de condicionamento e distribuição de gás, e computador de aquisição de dados e sistema de controlo.

2.3.4. SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS (PM_{2.5})

A amostragem é uma etapa crítica e imprescindível para a caracterização química do aerossol atmosférico. À exceção dos métodos de análise *in situ*, ou em contínuo, a maioria dos métodos analíticos requer a recolha prévia de partículas num substrato. As técnicas de amostragem de partículas podem classificar-se, basicamente, em dois grupos: filtração e impacto inercial (Gelencsér, 2004). Neste trabalho experimental esta amostragem foi efetuada através da utilização de ambas as técnicas, sendo o impacto inercial necessário para separar as PM_{2.5} do restante material particulado.

Para garantir uma amostragem em condições isocinéticas foi construída uma sonda em aço inox de diâmetro interno igual a 6 mm (1 na Figura 2.9 a), tendo-se extraído o efluente do túnel de diluição a um caudal de aproximadamente 10 L min⁻¹. Este caudal sofreu posteriormente diluição com ar comprimido seco e filtrado (2 na Figura 2.9 a), antes de entrar no amostrador, complementando o caudal de amostragem de PM_{2.5} (≈ 38.3 L min⁻¹).

O material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2.5 μm foi recolhido em filtros de fibra de quartzo, usando um amostrador de partículas (Tecora) (Figura 2.9 b) de baixo caudal equipado com uma cabeça de pré-separação (Echo PM) (3 na Figura 2.9 a). O amostrador possui um termopar, uma bomba e uma unidade de controlo e armazenamento de dados. O ponto de amostragem de PM_{2.5} foi localizado a 10 m a jusante da entrada do túnel de diluição.

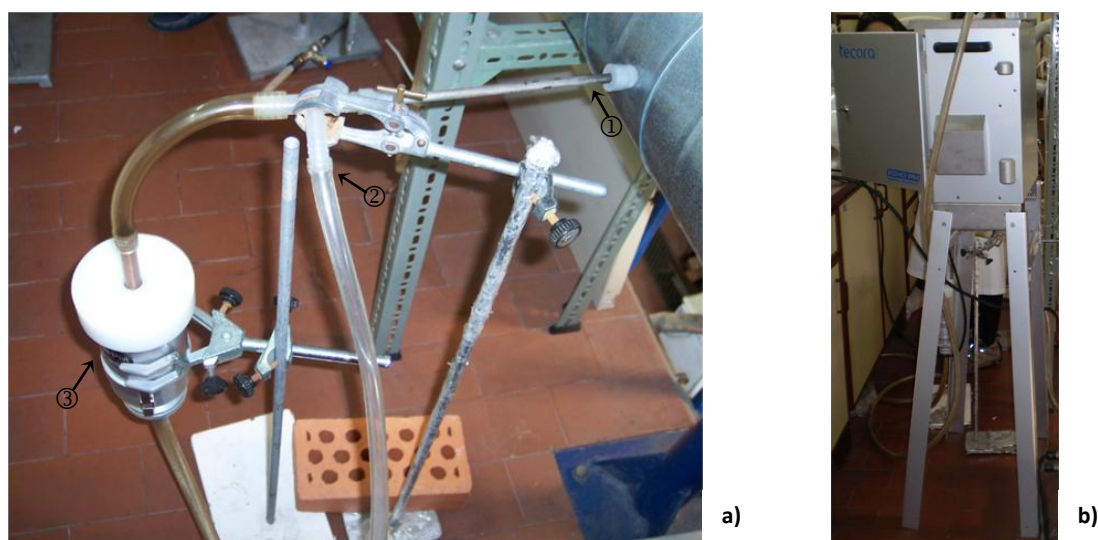


Figura 2.9 – Sistema de amostragem de partículas: a) sistema de colheita, b) Tecora.

Legenda: 1- sonda de amostragem de partículas; 2- tubo com ar comprimido seco e filtrado, utilizado para diluição; 3- cabeça de pré-separação.

A velocidade do gás de exaustão na secção transversal do túnel de diluição foi determinada com recurso a um tubo de Pitot, um sensor de pressão e um termopar tipo-K, permitindo deste modo, efetuar o cálculo do caudal volumétrico de gás que flui no túnel e a respetiva razão de diluição. A velocidade foi medida num orifício, que se encontra na conduta do túnel, várias vezes ao longo de cada ciclo de combustão (intervalos de tempo de cinco minutos entre cada medição).

A amostragem do aerossol carbonoso poderá ter associada, à partida, dois fatores de erro: o primeiro, o facto de uma considerável fração do aerossol orgânico ser constituída por espécies semi-voláteis, as quais tornam a massa de partículas variável em função das condições ambientais; o outro está associado aos filtros de amostragem empregues, os quais têm uma grande capacidade em adsorver compostos orgânicos gasosos (Kirchstetter *et al.*, 2001). No estudo de Jones e Harrison (2005) esse fenómeno é salientado, sendo referido que qualquer processo que implique a recolha de material sobre um filtro pode ser afetado pela adsorção de vapores de carbono orgânico sobre o filtro de amostragem.

2.3.4.1. Tipo de filtro utilizado na amostragem de partículas

Os filtros utilizados na amostragem de partículas foram os de fibra de quartzo (Whatman QMA) com 47 mm de diâmetro, sendo o diâmetro efetivo de amostragem de 40 mm. A preferência recai, geralmente, nos filtros de fibra de quartzo devido sobretudo a três fatores: pela alta eficiência na recolha de partículas, pela resistência a temperaturas elevadas, importante tanto no tratamento prévio de calcinação (500 – 700 °C) como na determinação termo-ótica do carbono (> 800 °C), e por conterem apenas quantidades vestigiais de carbono.

Os filtros amostrados, durante o trabalho experimental, foram sujeitos a um pré-tratamento por oxidação/evaporação em mufla (6 h a 500 °C) para reduzir o conteúdo de material carbonoso. No entanto, estes requerem um armazenamento mais adequado, uma vez que os filtros tratados adsorvem mais facilmente compostos orgânicos gasosos e/ou dióxido de carbono do meio ambiente em quantidades significativas (Tanner *et al.*, 1982). Além disso, estes filtros apresentam uma elevada superfície específica que favorece a adsorção de espécies orgânicas em fase gasosa (Alves, 2001; Chow *et al.*, 2006), fator que pode influenciar na determinação das concentrações de carbono particulado recolhido.

De modo a evitar o contacto com o ar ambiente ou outras fontes de contaminação, várias medidas foram tomadas: i) evitou-se o máximo possível a exposição do filtro ao ar ambiente, ii) utilizaram-se pinças de laboratório limpas com acetona para evitar o contacto direto com o filtro e a passagem de substâncias indesejáveis, iii) o transporte dos filtros foi realizado num exsiccador e iv) os filtros amostrados foram armazenados, devidamente acondicionados em caixas de Petri vedadas com parafilme ou em películas de alumínio previamente calcinadas, a uma temperatura de cerca de -17°C , sempre que não estavam a ser utilizados para análise, favorecendo a sua preservação.

Na Figura 2.10 encontram-se os filtros amostrados durante um ensaio de queima de madeira de *Quercus pyrenaica* no recuperador de calor.

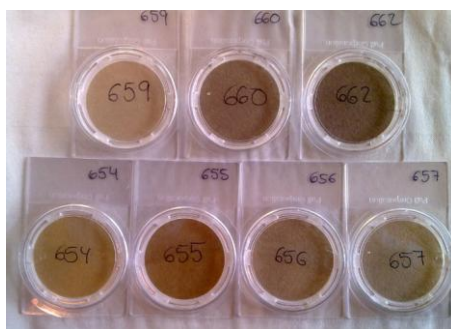


Figura 2.10 – Filtros amostrados durante um ensaio de queima de madeira de *Quercus pyrenaica* no recuperador de calor.

2.3.5. EXAUSTOR

A seguir ao túnel de diluição encontra-se o exaustor, responsável pela sucção e consequente extração do efluente de exaustão. Este equipamento, que opera a um caudal próximo dos $700\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$, é responsável por manter o sistema a funcionar em depressão e foi montado de forma a não influenciar o caudal de ar admitido à câmara de combustão, em ambos os sistemas de combustão (Fernandes, 2009).

2.4. DETALHES DA EXPERIÊNCIA

Os testes de queima foram realizados na instalação de combustão do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Em cada um dos sistemas de combustão, para cada espécie arbórea (*Quercus pyrenaica*, *Populus nigra* e *Fagus sylvatica*), foram efetuados vários ensaios (Tabela 2.2), com o intuito de possuir um número representativo de dados que demonstrasse a variabilidade do processo de combustão. Por dia eram efetuadas várias queimas da madeira de uma espécie arbórea usando um dos sistemas de combustão.

Cada ensaio de queima, ou ciclo de combustão, consistia na colocação de um lote de combustível na grelha do sistema de combustão, na queima desse lote e na consequente monitorização das variáveis operacionais (caudal do ar de combustão, massa de combustível, temperatura na câmara de combustão e temperatura do efluente de exaustão à saída da chaminé) e da composição do gás de exaustão, e amostragem do material particulado (Tabela 2.2). Durante cada teste, que durou entre 50 e 90 minutos, dependendo das condições experimentais e da espécie lenhosa, foram queimados cerca de 1.7–2.0 kg de madeira.

Tabela 2.2 – Caracterização das queimas.

Aparelho de combustão	Espécie arbórea	Número de ensaios de queimas	Filtros amostrados	Parâmetros	
				Monitorizados	Amostrados
Lareira	<i>Q. pyrenaica</i>	4	19	Q_{AC} , M_C , T_{CC} , T_{EE} , C_{GE}	PM _{2.5}
	<i>P. nigra</i>	4	17		
	<i>F. sylvatica</i>	3	7		
Recuperador de calor	<i>Q. pyrenaica</i>	3	21		
	<i>P. nigra</i>	3	24		
	<i>F. sylvatica</i>	3	24		

Q_{AC} – caudal do ar de combustão; M_C – massa de combustível; T_{CC} – temperatura na câmara de combustão; T_{EE} – temperatura do efluente de exaustão; C_{GE} – composição do gás de exaustão (O_2 , CO_2 , CO e HCT).

As queimas foram realizadas com arranque a quente, isto é, a câmara de combustão já se encontrava a uma temperatura de cerca de 100 °C e com uma pequena quantidade de carvão sobre a grelha (a massa de carvão na grelha era inferior a 10% da massa inicial do lote de combustível), quando se colocou o lote de combustível. Este pré-aquecimento da câmara de combustão era conseguido através da queima de pequenos pedaços do tipo de madeira que iria ser caracterizada posteriormente, de modo a suprimir possíveis emissões de poluentes que não correspondessem à queima da biomassa em estudo mas ao material utilizado para

ignição. De outro modo, este procedimento iria interferir tanto nas amostragens como nas monitorizações efetuadas.

Como eram efetuadas várias queimas seguidas, as variáveis operacionais eram monitorizadas continuamente até ao final de cada queima e a câmara de combustão só era recarregada com um novo lote de combustível quando a temperatura da câmara de combustão e a quantidade de carvão na grelha tivesse alcançado praticamente o valor inicial registado no início da experiência.

A monitorização contínua da massa de combustível na grelha do sistema de combustão foi realizada utilizando uma célula de carga. Esta célula encontra-se acoplada à grelha da câmara de combustão, onde se coloca o material lenhoso, e permite obter a evolução da massa de madeira ao longo do ciclo de combustão.

A medição do caudal de ar admitido à câmara de combustão foi efetuada de um modo distinto para cada sistema de combustão. No recuperador de calor ocorre a admissão de ar na câmara de combustão através de uma pequena conduta (1 na Figura 2.11), acoplada à unidade de depósito das cinzas, abaixo da câmara, onde o ar flui através da grelha em que se encontra a biomassa em combustão. O caudal de ar de combustão foi monitorizado com recurso a um medidor de caudal mássico (2 na Figura 2.11), colocado na conduta. No caso da lareira, e atendendo à sua configuração, é difícil medir o caudal de ar de combustão, dado que tecnicamente é impossível adaptar um medidor de caudal antes de o ar entrar na câmara de combustão. Para ultrapassar este problema, foi efetuada a monitorização da velocidade de escoamento do efluente de exaustão e da temperatura na secção transversal da conduta de exaustão, com recurso a um tubo de Pitot e a um termopar do tipo-K (3 na Figura 2.7), respetivamente. A temperatura foi monitorizada em contínuo e a velocidade foi medida num orifício, que se encontra na conduta (5 na Figura 2.7), várias vezes ao longo de cada ensaio de queima (intervalos de tempo de cinco minutos entre cada medição), para que se pudesse estimar o caudal volúmico de gás que fluía através da conduta e o respetivo rácio de diluição. Em ambos os casos o ar atmosférico foi utilizado como fonte de oxigénio para a combustão.



Figura 2.11 – Recuperador de calor.

Legenda: 1- conduta de entrada de ar; 2- medidor de caudal mássico.

A deslocação do ar atmosférico para a câmara de combustão, em ambos os sistemas de combustão, é provocada por convecção natural, resultante da ascensão dos gases quentes pela chaminé (Calvo *et al.*, 2011c; Calvo *et al.*, 2011d; Duarte, 2011).

O recuperador de calor aquece o ar ambiente através de uma combinação da radiação com a convecção natural e forçada (Tarelho *et al.*, 2011b), enquanto que a lareira produz ar quente apenas através da combinação da radiação com a convecção natural (Calvo *et al.*, 2011d).

Ao longo da infraestrutura experimental encontram-se pequenos orifícios onde se procede à monitorização da temperatura, através de termopares tipo-K, durante cada ensaio de queima, de modo a obter a evolução da temperatura de combustão e do efluente de exaustão. Assim, a temperatura foi monitorizada continuamente em locais diferentes: i) na grelha, ii) na câmara de combustão, sensivelmente no centro da secção transversal da câmara, a cerca de 0.20 m acima da grelha, e iii) na chaminé.

A amostragem e monitorização dos gases de exaustão (O_2 , CO_2 , CO e HCT) na chaminé eram realizadas de modo contínuo durante o ciclo de combustão, sendo a amostragem dos gases efetuada a um caudal de 2 L min^{-1} .

Quando o efluente de exaustão progredia da conduta de exaustão para o túnel de diluição era diluído, sendo os fatores de diluição usados de cerca de 3.5 e 12.8, para a lareira e recuperador de calor, respetivamente.

A amostragem do material particulado do efluente de exaustão era iniciada imediatamente após a colocação do lote de madeira na grelha e cessada assim que a queima da madeira terminava. A colheita do material particulado foi realizada no túnel de diluição, como foi mencionada anteriormente, de forma descontínua devido à elevada concentração de partículas no efluente que conduzia à colmatagem do filtro. Por conseguinte, cada ensaio conduzia a um conjunto sequencial de filtros com tempos de amostragem que variaram entre 3 a 30 minutos de acordo com a carga de partículas no efluente. O intervalo de tempo entre a substituição dos filtros foi de aproximadamente 1.5 minutos, tempo este em parte, condicionado pelo arranque do aparelho para nova amostragem. Deste modo, ao longo de cada ciclo de queima foram efetuadas várias amostragens consecutivas, amostrando-se um número total de filtros variável entre os dois e os oito, com um número inferior de filtros para o caso da lareira, devido ao maior caudal de diluição que ocorre neste sistema.

Foram colhidas amostras de partículas do tipo PM_{2.5} do ar ambiente do laboratório, no início de cada dia de ensaios, para se quantificarem as concentrações mássicas de partículas e dos constituintes carbonosos (OC e EC) e se corrigirem as concentrações obtidas no túnel de diluição.

2.5. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.5.1. ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A quantidade de partículas depositada nos filtros de fibra de quartzo, foi quantificada por análise gravimétrica, através da utilização de uma balança analítica (Mettler Toledo AG245), com sensibilidade de ± 0.01 mg e repetibilidade de ± 0.02 mg. Os filtros foram primeiramente calcinados a uma temperatura de 500 °C, durante 6 h, com o objetivo de suprimir interferentes orgânicos, essencialmente o material carbonoso (Alves *et al.*, 2011a; Alves, 2001; Calvo *et al.*, 2011d). A massa dos filtros, antes e após amostragem, foi obtida através da média de cinco pesagens (quando observadas variações menores do que 0.02%). Em ambas as situações, os filtros foram previamente colocados num exsicador para estabilizarem, e desta forma não ocorrer hidratação e evitar possíveis contaminações (Fernandes, 2009), pelo menos 24 horas antes do início da pesagem, numa sala com temperatura e humidade controlada.

2.5.2. ANÁLISE CARBONÁCEA

Nesta secção será descrito o método utilizado na determinação dos principais componentes do aerossol carbonoso (o carbono orgânico e o elementar).

2.5.2.1. Método termo-ótico por transmitância (TOT)

O conteúdo carbonáceo, isto é, o carbono orgânico (OC), o carbono elementar (EC) e o carbono total (TC=OC+EC) da matéria particulada depositada nos filtros de fibra de quartzo durante os ensaios de queima, foi analisado através da utilização de um sistema termo-ótico por transmitância (Figura 2.12) (Alves *et al.*, 2011b; Alves *et al.*, 2010; Carvalho *et al.*, 2006) desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro por Pio *et al.* (1994), baseado no modelo proposto por Huntzicker *et al.* (1982). Este método consiste, sinteticamente, na volatilização do carbono particulado amostrado e na sua diferenciação em várias frações, através de um aquecimento controlado, com posterior conversão, por oxidação, a dióxido de carbono para deteção (DRI, 2005; Solomon *et al.*, 2001).



Figura 2.12 – Analisador termo-ótico desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

O analisador termo-ótico, representado de forma esquemática na Figura 2.13, é basicamente constituído por um tubo de quartzo com duas secções de aquecimento, um controlador de temperatura, uma fonte de laser, um detetor do feixe de laser e um analisador de CO₂ (espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo).

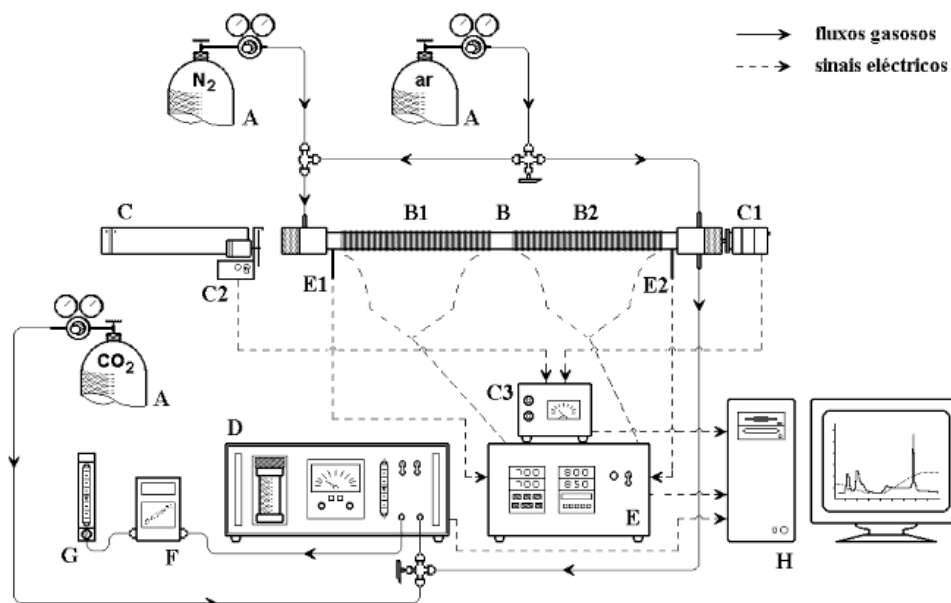


Figura 2.13 – Representação esquemática do analisador termo-ótico.

Fonte: Cerqueira *et al.* (2004).

Legenda: A-garrafa de gás; B-forno de quartzo; B1-zona 1 de aquecimento (forno 1); B2-zona 2 de aquecimento (forno 2); C-laser; C1-detector; C2-chopper; C3-transdutor; D-analisador de CO₂; E-controlador de temperatura; E1, E2-termopares; F-medidor de caudal mássico; G-rotâmetro; H-computador.

O filtro amostrado é dobrado ao meio e através de um vazador é retirado do filtro um par de círculos com 9 mm de diâmetro. Através deste procedimento, o risco de perder amostra diminui e obtém-se uma maior representatividade do material amostrado (Duarte, 2011).

Os dois círculos ou apenas um (h na Figura 2.14), dependendo da carga de material particulado existente na amostra, são colocados num pequeno tubo de quartzo (i na Figura 2.14) que é introduzido e deslocado para o final da primeira zona de aquecimento do forno (A1 na Figura 2.14). Quando o material particulado amostrado apresenta uma carga significativa, é colocada, verticalmente, apenas uma secção circular no pequeno tubo de quartzo, procedendo-se, deste modo, à análise separada das secções circulares. Enquanto que se suceder o contrário, colocam-se as duas secções circulares simultaneamente no tubo, uma na vertical e outra na horizontal.

Após a colocação da(s) amostra(s) fecha-se o forno e deixa-se passar o gás de arraste (N₂) durante o tempo necessário para eliminar os vestígios de CO₂ resultantes da entrada de ar ambiente (Duarte, 2011). Após este processo, dá-se início à análise.

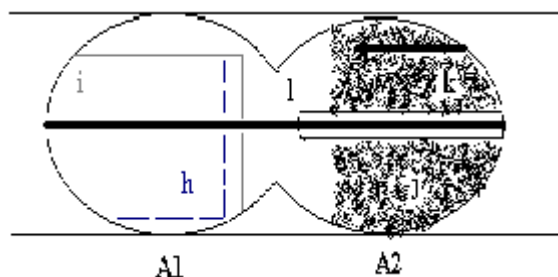


Figura 2.14 – Representação esquemática do interior do forno de quartzo.

Fonte: Afonso *et al.* (2004)

Legenda: A1-zona 1 de aquecimento (forno 1); A2-zona 2 de aquecimento (forno 2); h-seções circulares de filtro de fibra de quartzo amostrado; i-tubo de quartzo pequeno, utilizado para colocar as amostras; j-enchimento de óxido cúprico; k-tubo com orifícios para fornecer O₂ à zona 2 de aquecimento; l-vareta de quartzo.

A análise é efetuada em duas fases, sob atmosferas distintas, sendo a primeira uma atmosfera inerte (ausência de O₂) e a segunda oxidante. Na primeira fase, ocorre o aquecimento controlado da amostra em atmosfera de azoto (100% N₂), juntamente com a volatilização dos compostos orgânicos carbonosos (o OC) e a pirólise de alguns desses compostos (o POC). Numa segunda fase, após a volatilização do carbono orgânico, altera-se a corrente de gás de arraste para uma mistura de N₂ e ar (com cerca de 4% de O₂ na mistura), e simultaneamente com o aumento da temperatura dá-se a volatilização e oxidação do restante material carbonoso (o POC e o EC). Em ambas as fases, a segunda zona de aquecimento do forno de quartzo (B2 na Figura 2.13) é mantida a uma temperatura constante de 650 °C durante toda a análise, e é atravessada longitudinalmente por uma vareta de quartzo transparente (l na Figura 2.14) e preenchida com óxido cúprico (CuO) (j na Figura 2.14), o qual vai servir de catalisador do processo de oxidação dos compostos carbonosos volatilizados (Almeida, 2009). Nesta zona ocorre entrada de O₂ (k na Figura 2.14), durante todo o processo de análise, por forma a garantir a conversão total de todos os compostos carbonosos a CO₂, o qual será posteriormente determinado pelo espectrofotómetro (D na Figura 2.13). Este analisador é calibrado antes da realização das análises, através do acerto do zero com a mistura de gases utilizada na análise (N₂ + ar), sendo o acerto do ganho efetuado com uma atmosfera padrão contendo 349.4 ppm de CO₂.

O fenómeno de pirólise de compostos orgânicos que ocorre na primeira fase é inevitável e consiste basicamente no processo pelo qual o OC a altas temperaturas altera a sua composição química, adquirindo uma estrutura semelhante à do EC, sendo posteriormente analisado como tal. Deste modo, ocorre uma sobrestimativa da fração de EC e, por outro

lado, uma subestimativa da fração de OC (DRI, 2005). Com o intuito de corrigir este erro, o escurecimento do filtro é monitorizado medindo-se a intensidade da luz emitida por uma fonte laser (C na Figura 2.13) e transmitida através do filtro no decorrer da análise. Esta monitorização permite separar o carbono elementar formado pela pirólise do carbono orgânico e aquele que estava originalmente na amostra. Através da introdução de oxigénio, o EC e o POC são oxidados fazendo o laser reagir até aos valores de transmitância de um filtro de quartzo limpo. O momento da análise em que o valor do laser iguala o sinal inicial é o ponto de separação entre o carbono elementar e o carbono formado pela pirólise dos compostos orgânicos volatilizados na primeira fase.

O feixe de laser incide na amostra e a radiação transmitida através da amostra é conduzida a um detetor (C1 na Figura 2.13), através da vareta de quartzo do forno 2 (B2 na Figura 2.13). A fonte de laser encontra-se associada a um sistema de filtragem constituído por um *chopper* (C2 na Figura 2.13) e um transdutor (C3 na Figura 2.13) que permite eliminar a interferência causada por outras fontes luminosas, como é o caso do rubor resultante do aquecimento das resistências elétricas que envolvem os fornos.

O aquecimento é regulado por um controlador de temperatura (E na Figura 2.13). Neste dispositivo programam-se os patamares de temperatura, conforme o protocolo de análise requerido para cada forno, tendo o programa aplicado nos testes do presente trabalho sido o apresentado na Figura 2.15.

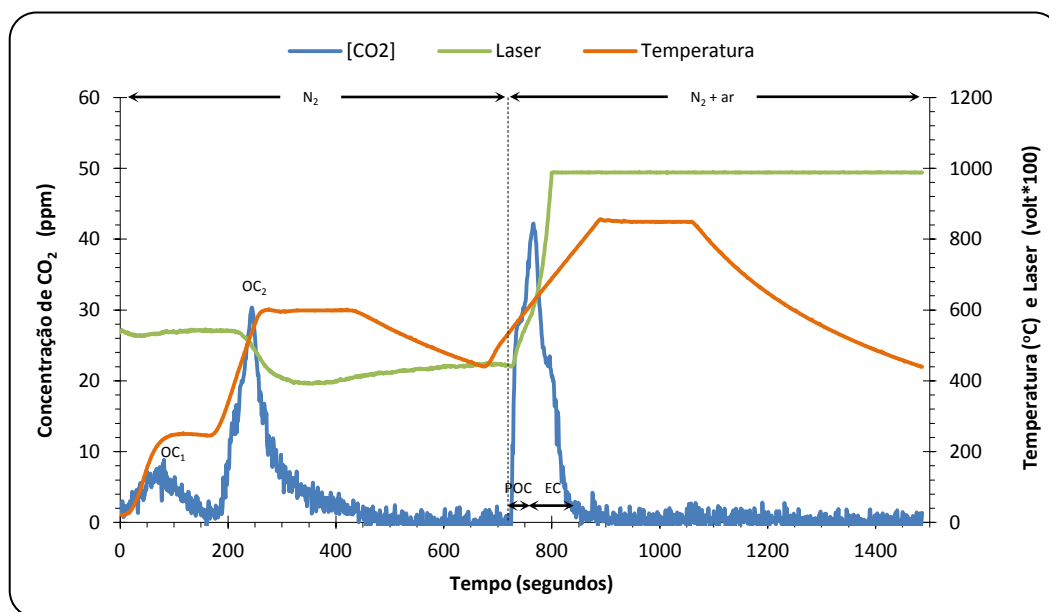


Figura 2.15 – Representação da evolução do CO₂, da temperatura e do sinal do laser ao longo de uma análise.

A informação das concentrações de CO₂, temperaturas e intensidade do feixe de laser é enviada para um computador (H na Figura 2.13), através de sinais elétricos. Existe ainda um rotâmetro (G na Figura 2.13) e um medidor de caudal mássico (F na Figura 2.13), que controlam e medem o caudal de N₂ e de ar que é introduzido no forno.

2.5.2.2. Comparações entre métodos termo-óticos

Neste subcapítulo pretende-se comparar o método termo-ótico do DAO com alguns descritos na literatura. Sendo feito uma abordagem geral, uma vez que não foram realizados testes analíticos que sustentem comparações detalhadas.

A separação das frações de carbono encontra-se dependente do método de análise utilizado. Os métodos termo-óticos têm sido amplamente utilizados para a quantificação de TC, OC e EC, em amostras de partículas. Infelizmente, os diferentes protocolos de evolução térmica utilizados podem conduzir a uma variação de carbono elementar no carbono total, ou seja, são as condições de operação que definem o conteúdo de EC e OC existente no aerossol carbonoso (Bae *et al.*, 2007).

A evolução da temperatura na análise térmica do carbono é crítica na divisão das frações de carbono. Outro ponto crítico na quantificação OC e EC é a interferência por CC que pode estar presente nas amostras de partículas, principalmente na fração grosseira do aerossol atmosférico. Um dos métodos utilizados para minimizar esta interferência consiste na utilização de um pré-tratamento da amostra com ácido para eliminar o CC antes da análise térmica (Chow *et al.*, 2001). Recentemente, Karanasiou *et al.* (2010) tentaram identificar e quantificar essa fração através da análise de protocolos termo-óticos.

Os métodos termo-óticos diferem no tratamento térmico, utilizando diferentes programas de temperatura para a quantificação do material carbonoso (ver Tabela 2.3). O aquecimento é promovido por consecuentes patamares de temperatura, obtendo-se um termograma de diferentes picos de carbono, volatilizando em primeiro os compostos carbonáceos mais voláteis e posteriormente os que apresentam menor volatilidade. O protocolo empregue no sistema termo-ótico do DAO, apresenta duas frações de OC de volatilidades decrescentes (OC₁; OC₂), como demonstrado na Figura 2.15, enquanto outros protocolos apresentam outro número, como por exemplo os protocolos EUSAAR, NIOSH e STN (*Speciation Trends Network*), sustentam quatro frações (OC₁; OC₂; OC₃; OC₄). Estas frações estão diretamente

relacionadas com o número de patamares de temperatura. Além de existirem dissemelhanças no número de patamares de temperatura empregues, ocorrem, consequentemente, diferenças no tempo de análise necessário para atingir a temperatura de cada patamar (Tabela 2.3).

A nível ótico, os métodos termo-óticos permitem corrigir o fenómeno de pirólise, através da transmitância ou refletância da luz. A ocorrência da pirólise depende de vários fatores, tais como, a quantidade de OC, temperatura, períodos de aquecimento e a presença de compostos inorgânicos (Gelencsér, 2004). No entanto, o processo ótico usando transmitância ou refletância também conduz a pequenas diferenças, tendo em conta o modo como as partículas do filtro interagem com a radiação (Chow *et al.*, 2004).

Os métodos termo-óticos são os que apresentam os valores mais corretos para o carbono elementar, sendo, no entanto, o método TOT mais correto que o TOR (Gelencsér, 2004).

Encontra-se cientificamente comprovado que na fase oxidante quanto maior for o número de patamares de temperatura, melhor será a separação do OC e do EC. No entanto, o método DAO sustenta apenas um patamar nesta fase e alcança resultados bastante fiáveis, uma vez que foram realizados testes analíticos por Almeida (2009), que comparou o método DAO com o EUSAAR* (que possui mais patamares de temperatura na fase oxidante, como pode ser visualizado na Tabela 2.3) e obteve resultados na mesma ordem de grandeza, tanto para o OC como para o EC, pelo que não houve repercussões significativas na quantificação de OC/EC.

Estudos anteriores mostraram que o carbono total libertado é sensível, não só ao programa de temperaturas utilizado durante a análise, como também ao gás de arraste usado durante os diferentes patamares de temperatura, estando a magnitude desta sensibilidade dependente do tipo de partículas de aerossóis analisados (Bae *et al.*, 2007).

Na Europa, não existe atualmente nenhum procedimento padrão para determinar a fração de aerossol carbonoso, o que implica que os dados de diferentes laboratórios em vários locais são de precisão desconhecida e, por isso, não são considerados comparáveis.

Foi realizada por Nunes *et al.* (2010) uma intercomparação entre o método DAO e uma adaptação do protocolo EUSAAR-2, tendo em conta que este último protocolo será, eventualmente, recomendado para a análise de aerossóis carbonosos na Europa. O estudo de intercomparação revelou que, quando as análises das amostras são realizadas em condições

ambientais semelhantes, os dois métodos termo-óticos dão resultados idênticos para TC, OC e EC, sem diferenças significativas, com um nível de confiança de 95%. A correlação entre os métodos DAO e EUSAAR-2 para EC deu menor do que para TC e OC, embora apresentando coeficiente de correlação maior do que 0.95, com um declive próximo de um. Para amostras realizadas em diferentes períodos, a temperatura ambiente teve um efeito significativo sobre a quantificação de OC (Nunes *et al.*, 2010).

O pré-tratamento da amostra com ácido tende a diminuir a quantificação de TC, principalmente devido à libertação da fração orgânica mais volátil durante o primeiro passo de aquecimento. Pelo método do DAO observou-se uma diminuição média na quantificação de TC de 3.7% em relação às amostras não acidificadas, embora esta diminuição seja acompanhada por um aumento médio na fração orgânica menos volátil (Nunes *et al.*, 2010).

Tabela 2.3 – Síntese de alguns protocolos de análise térmica do OC e do EC.

Protocolo	Análise do OC			Análise do EC			Correção ótica da pirólise	Referências
	Gás de arraste	Patamares de temperatura (°C)	Tempo de residência em cada temperatura (s)	Gás de arraste	Patamares de temperatura (°C)	Tempo de residência em cada temperatura (s)		
DAO	N ₂	220, 600	180, 260	96%N ₂ 4%O ₂	850	180	Transmitância	-
IMPROVE	He	120, 250, 450, 550	150 – 580 ^(a)	98%He 2%O ₂	550,700,800	150 – 580 ^(a)	Refletância	Watson <i>et al.</i> (2005)
NIOSH 5040	He	250, 500, 650, 850	60, 60, 60, 90	98%He 2%O ₂	650, 750, 850, 940	30, 30, 30, >120	Transmitância	Watson <i>et al.</i> (2005)
EUSAAR-1 short	He	200, 300, 450, 650	120, 150, 180, 180	98%He 2%O ₂	550, 850	240, 150	Transmitância	Cavalli <i>et al.</i> (2010)
EUSAAR-1 long	He	200, 300, 450, 650	180, 240, 240, 240	98%He 2%O ₂	550, 850	300, 180	Transmitância	Cavalli <i>et al.</i> (2010)
EUSAAR-2	He	200, 300, 450, 650	120, 150, 180, 180	98%He 2%O ₂	500, 550, 700, 850	120, 120, 70, 80	Transmitância	Cavalli <i>et al.</i> (2010)
EPA/NIOSH (ou STN)	He	310, 480, 615, 900	60,60,60,90	98%He 2%O ₂	600, 675, 750, 825, 920	45, 45, 45, 45, 120	Transmitância	Watson <i>et al.</i> (2005)
EUSAAR* ^(b)	N ₂	130, 290, 455, 650	90, 160, 120, 180	96%N ₂ 4%O ₂	550, 700, 850	100, 110 150	Transmitância	Adaptado de Almeida (2009)

^(a) O tempo de residência em cada patamar de temperatura no protocolo IMPROVE depende do detector de ionização de chama (FID) quando retorna à linha de base do sinal, por forma a alcançar frações bem definidas de carbono.

^(b) Protocolo baseado no proposto pelo EUSAAR (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*).

2.6. METODOLOGIAS DE CÁLCULO

2.6.1. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE PARTÍCULAS

A concentração mássica das partículas é calculada dividindo a massa determinada por gravimetria, pelo volume de efluente amostrado, o qual é determinado com base no tempo e caudal de amostragem. Deste modo, primeiramente calcula-se a massa de partículas retida nos filtros (m_p , em g de $PM_{2.5}$) (Equação 2.1).

$$m_p = m_f - m_i \quad \text{Equação 2.1}$$

em que,

m_f – massa final do filtro (g);

m_i – massa inicial do filtro (g).

Obtém-se o volume de efluente de exaustão amostrado do túnel de diluição, nas condições de ensaio, através da Equação 2.2.

$$V_{a,td} = Q_{a,td} \cdot \Delta t \quad \text{Equação 2.2}$$

onde,

$V_{a,td}$ – volume de efluente de exaustão amostrado, nas condições de ensaio (m^3);

$Q_{a,td}$ – caudal de efluente de exaustão amostrado do túnel de diluição ($m^3 \text{ min}^{-1}$);

Δt – tempo de amostragem (min).

O volume de efluente amostrado no túnel de diluição, expresso nas condições normais ($V_{N,td}$, em Nm^3), calcula-se através da Equação 2.3.

$$V_{N,td} = \frac{V_{a,td} \cdot T_{ref} \cdot P_T}{P_{ref} \cdot T_T} \quad \text{Equação 2.3}$$

com,

T_{ref} – temperatura de referência (273.15 K);

P_T – pressão medida pelo Tecora, nas condições de ensaio (kPa);

P_{ref} – pressão de referência (101.3 kPa);

T_T – temperatura medida pelo Tecora, nas condições de ensaio (K).

A concentração de partículas no efluente amostrado ($C_{P,a}$) do túnel de diluição, nas condições de ensaio, é dada pela Equação 2.4.

$$C_{P,a} = \frac{m_p}{V_{a,td}} \quad \text{Equação 2.4}$$

Nas condições normais o cálculo efetua-se da mesma forma mas, neste caso, utiliza-se o $V_{N,td}$ por vez do $V_{a,td}$.

A concentração de partículas do efluente de exaustão que escoar pelo túnel de diluição ($C_{P,td}$, em g m^{-3}) obtém-se, como mostrado na Equação 2.5, através da multiplicação da concentração calculada para o efluente amostrado ($C_{P,a}$) pelo fator de diluição (FD_1). Sendo este último determinado através da utilização da Equação 2.6.

$$C_{P,td} = C_{P,a} \cdot FD_1 \quad \text{Equação 2.5}$$

$$FD_1 = \frac{Q_T}{Q_{a,td}} = \frac{Q_T}{Q_T - Q_d} \quad \text{Equação 2.6}$$

sendo,

Q_T – caudal medido no Tecora ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$);

Q_d – caudal de diluição, em $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$ (é adicionado ar comprimido seco com o intuito de diluir o efluente amostrado).

No túnel de diluição foi utilizado um tubo de Pitot para medir a velocidade do escoamento, e posteriormente calcular o caudal de efluente. No entanto, o tubo de Pitot mede a velocidade tendo como referência a temperatura de 20 °C, não tendo em consideração a temperatura do efluente no túnel de diluição. Deste modo, foi necessário efetuar a correção da velocidade através da Equação 2.7.

$$v_{td} = v_{pitot} \cdot \sqrt{\frac{T_{td}}{293.15}} \quad \text{Equação 2.7}$$

onde,

v_{td} – velocidade no túnel de diluição (m s^{-1});

v_{pitot} – velocidade média medida no tubo de Pitot (m s^{-1});

T_{td} – temperatura no túnel de diluição, nas condições de ensaio (K).

Após a correção da velocidade do escoamento foi possível calcular o caudal de efluente no túnel de diluição ($Q_{e,td}$, em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), nas condições de ensaio, utilizando a área da secção transversal do túnel ($A_{td} \approx 0.03 \text{ m}^2$), tal como mostrado na Equação 2.8.

$$Q_{e,td} = v_{td} \cdot A_{td} \quad \text{Equação 2.8}$$

O cálculo do caudal anterior nas condições normais ($Q_{N,td}$, em $\text{Nm}^3 \text{s}^{-1}$) é efetuado como indicado na Equação 2.9.

$$Q_{N,td} = Q_{e,td} \cdot \frac{T_{ref}}{T_{td}} \quad \text{Equação 2.9}$$

A concentração de partículas no efluente de exaustão da chaminé ($C_{P,c}$) obtém-se através da multiplicação da concentração calculada para o efluente de exaustão no túnel de diluição ($C_{P,td}$) pelo novo fator de diluição (FD_2) (Equação 2.10). Sendo este último determinado, dividindo o caudal do efluente de exaustão no túnel de diluição ($Q_{e,td}$) pelo caudal de efluente na chaminé ($Q_{e,c}$), tal como descrito pela Equação 2.11.

$$C_{P,c} = C_{P,td} \cdot FD_2 \quad \text{Equação 2.10}$$

$$FD_2 = \frac{Q_{e,td}}{Q_{e,c}} \quad \text{Equação 2.11}$$

No final da secção 2.6.6 encontra-se descrito como se determinou o caudal do efluente de exaustão na chaminé, em cada sistema de combustão.

2.6.2. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE TC, EC E OC

Através dos resultados referentes à massa de carbono dos componentes carbonáceos obtidos pelo analisador termo-ótico, efetuou-se o cálculo da concentração de carbono na atmosfera de análise ($\mu\text{g m}^{-3}$), das amostras de fração fina ($\text{PM}_{2.5}$) provenientes das diversas queimas efetuadas em ambos os sistemas de combustão.

A quantificação do carbono das frações de filtro analisadas pelo sistema termo-ótico é calculada por integração numérica, utilizando um *template* numa folha de cálculo, em ficheiro Excel, preparada para o efeito.

Para o cálculo da concentração, é necessário proceder previamente ao cálculo da massa de carbono existente no filtro total amostrado, através da Equação 2.12.

$$m_{i,F} = \frac{m_{i,a} \cdot A_{a,F}}{n_c \cdot A_c} \quad \text{Equação 2.12}$$

em que,

$m_{i,F}$ – massa de carbono i no filtro amostrado (μg); sendo i = orgânico (OC), elementar (EC) e total (TC).

$m_{i,a}$ – massa de carbono i analisada (μg);

$A_{a,F}$ – área do filtro amostrada (cm^2);

n_c – número de círculos analisados;

A_c – área do círculo analisada (cm^2).

Posteriormente à obtenção da massa de carbono orgânico e total no filtro, efetuou-se a sua correção com a média da massa dos brancos de ensaio (Equação 2.13). Esta correção não é efetuada para o carbono elementar, uma vez que é referente aos compostos orgânicos que são adsorvidos pelo filtro ao longo do tempo de análise (gravimétrica e carbonácea).

$$\dot{m}_{j,F} = m_{j,F} - \overline{m_b} \quad \text{Equação 2.13}$$

em que,

$\dot{m}_{j,F}$ – massa de carbono j corrigida (μg); sendo j = orgânico (OC) e total (TC);

$\overline{m_b}$ – média da massa dos filtros brancos de ensaio ($45.934 \mu\text{g}$).

Procedeu-se ao cálculo da concentração do carbono i amostrado ($C_{i,F}$, em $\mu\text{g m}^{-3}$), a partir do volume de efluente de exaustão amostrado ($V_{a,td}$) e da massa de carbono corrigida, no caso do OC e TC, ou da massa sem correção para o EC. Este cálculo apenas está apresentado para o OC e TC, sendo idêntico para o EC.

$$C_{j,F} = \frac{\dot{m}_{j,F}}{V_{a,td}} \quad \text{Equação 2.14}$$

Os restantes cálculos efetuados para a determinação da concentração mássica dos compostos carbonáceos são em tudo análogos aos apresentados na secção 2.6.1, a partir da Equação 2.5, inclusive.

2.6.3. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE CO₂, CO E HCT

As concentrações de CO e HCT amostradas do efluente de exaustão na chaminé de cada sistema de combustão, como descrito na secção 2.3.3, são adquiridas em cada ensaio em [ppmv]. Sendo, deste modo, necessário converter as concentrações de CO e HCT de [ppmv] para [g Nm⁻³] como mostrado nas Equação 2.15 e Equação 2.16, respetivamente.

$$C_{CO} = \frac{P_{ref} \cdot \frac{C_{CO,e}}{10^6} \cdot M_{CO}}{R \cdot T_{ref}} \quad \text{Equação 2.15}$$

onde,

C_{CO} – concentração de CO no efluente de exaustão da chaminé, em g Nm⁻³;

P_{ref} – pressão de referência (101300 Pa);

$C_{CO,e}$ – concentração de CO no efluente de exaustão da chaminé, em ppmv;

M_{CO} – massa molar do CO (28 g mol⁻¹);

R – constante dos gases perfeitos (8.314 m³ Pa mol⁻¹ K⁻¹);

T_{ref} – temperatura de referência (273.15 K).

$$C_{HCT} = \frac{P_{ref} \cdot \frac{C_{HCT,e}}{10^6} \cdot M_{CH_4}}{R \cdot T_{ref}} \quad \text{Equação 2.16}$$

em que:

C_{HCT} – concentração de HCT no efluente de exaustão da chaminé, em g Nm⁻³;

$C_{HCT,e}$ – concentração de HCT no efluente de exaustão da chaminé, em ppmv;

M_{CH_4} – massa molar do CH₄ (16 g mol⁻¹), porque o HCT é expresso em CH₄.

Relativamente ao CO₂, este é adquirido ao longo de cada ensaio em [%v] e é convertido para [g Nm⁻³], como descrito na Equação 2.17.

$$C_{CO_2} = \frac{P_{ref} \cdot \frac{C_{CO_2,e}}{100} \cdot M_{CO_2}}{R \cdot T_{ref}} \quad \text{Equação 2.17}$$

em que,

C_{CO_2} – concentração de CO_2 no efluente de exaustão da chaminé, em $g\ Nm^{-3}$;

$C_{CO_2,e}$ – concentração de CO_2 no efluente de exaustão da chaminé, em %v;

M_{CO_2} – massa molar do CO_2 ($44\ g\ mol^{-1}$).

Nos cálculos de obtenção da concentração dos gases além do que foi apresentado anteriormente, também se teve em consideração a concentração de fundo destes poluentes no ambiente atmosférico. Deste modo, admitiu-se que as concentrações de fundo de CO_2 , CO e HCT no ar atmosférico foram de 400 ppmv (= 0.04 %v), 500 ppbv (= 0.5 ppmv) e 1.9 ppmv, respetivamente. Estes valores foram considerados como brancos, e os fatores de emissão foram calculados com a sua subtração aos valores obtidos experimentalmente.

2.6.4. ESTIMATIVA DA EVOLUÇÃO DO CONSUMO DE BIOMASSA

A evolução do consumo de biomassa na grelha da câmara de combustão de ambos os sistemas (lareira e recuperador de calor) foi registada em contínuo. No exemplo da Figura 2.16 a linha preta representa esse registo.

Para a determinação dos fatores de emissão foi necessário ter uma estimativa aproximada da evolução real do consumo de biomassa, de forma a contornar as interferências e incertezas de medição apresentadas pela célula de carga.

Aplicou-se um polinómio de 5º ou 6º grau, consoante o que melhor se ajustava aos dados experimentais, a cada ensaio de queima. E assim, foi possível estimar o consumo de biomassa ao longo de cada ensaio.

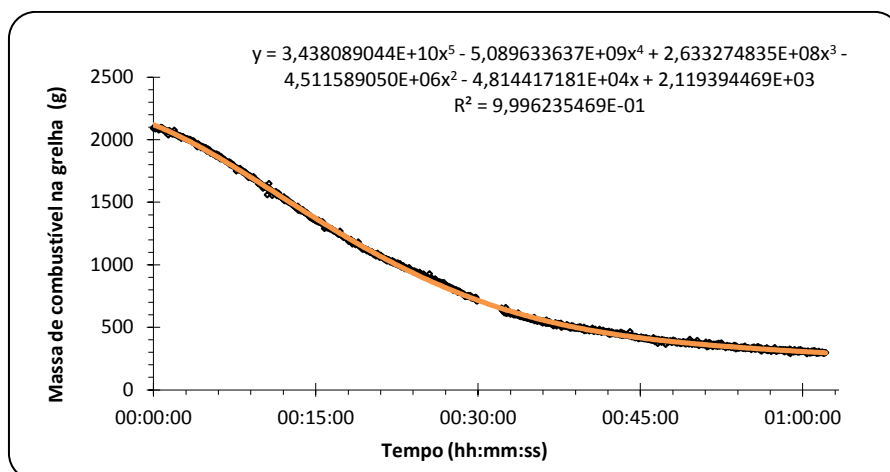


Figura 2.16 – Exemplo de polinômio de 5º grau de ajuste aos dados experimentais.

Sensivelmente por volta dos 30 minutos observa-se que existe uma ausência de valores do registo da massa do combustível. Esta interrupção ocorre devido à restrição que o sistema informático de aquisição de dados apresenta. Este sistema efetua o registo contínuo dos dados durante aproximadamente 30 minutos, pelo que depois deste tempo é necessário reiniciar o registo. Deste modo, a ausência de valores é referente ao tempo em que finaliza um ciclo de registo e é iniciado um novo. Convém salientar que através do uso do polinômio respetivo de cada ensaio de queima (no exemplo da Figura 2.16 a laranja está representado a linha do polinômio) este aspeto é ultrapassado, pela estimativa de dados nesse intervalo de tempo, como pode ser observado na Figura 2.16.

2.6.5. FATORES DE EMISSÃO DAS PARTÍCULAS E DOS COMPOSTOS DE CARBONO PARTICULADO

Os fatores de emissão são um instrumento fundamental para se obter uma estimativa das emissões de poluentes atmosféricos. É um parâmetro que se relaciona com a emissão de uma determinada espécie de interesse com a quantidade de combustível queimado. Normalmente, é definido como a quantidade de um composto libertado por quantidade de combustível consumido, expresso em unidades de $g\ kg^{-1}$. Quando se referem a processos de combustão são geralmente disponíveis para as partículas e para as formas de carbono que podem ser facilmente quantificadas: quer em termos de EC como OC (Gelencsér, 2004).

Os fatores de emissão (EF) das partículas e dos compostos de carbono (OC, EC e TC) em g por kg de biomassa consumida em base tal e qual (btq) e em base seca (bs) foram obtidos através da aplicação da Equação 2.18 e da Equação 2.19, respetivamente.

$$EF_{i,btq} = \frac{C_{i,td} \cdot Q_{e,td} \cdot \Delta t}{\Delta m_{b,btq}} \quad \text{Equação 2.18}$$

em que,

$EF_{i,btq}$ – fator de emissão (g de i por kg de biomassa em base tal e qual), sendo i = PM_{2.5}, OC, EC e TC;

$C_{i,td}$ – concentração de i no efluente de exaustão do túnel de diluição (g m⁻³);

$\Delta m_{b,btq}$ – massa de biomassa (kg) consumida, em cada intervalo de amostragem (Δt), em base tal e qual (obtida diretamente pelo polinómio).

$$EF_{i,bs} = \frac{C_{i,td} \cdot Q_{e,td} \cdot \Delta t}{\Delta m_{b,bs}} = \frac{C_{i,td} \cdot Q_{e,td} \cdot \Delta t}{\Delta m_{b,btq} \cdot \frac{100 - H}{100}} \quad \text{Equação 2.19}$$

com,

$EF_{i,bs}$ – fator de emissão (g de i por kg de biomassa em base seca);

$\Delta m_{b,bs}$ – massa de biomassa (kg) consumida, em cada intervalo de amostragem (Δt), em base seca;

H – percentagem de humidade na biomassa (%), em base tal e qual (ver Tabela 2.1).

Os $EF_{i,btq}$ e $EF_{i,bs}$ são referentes aos fatores de emissão de cada amostragem. Assim, por forma a ser calculado o fator de emissão da totalidade de cada ensaio de combustão foi efetuada uma média ponderada, tendo como fator de ponderação a massa de madeira consumida. Posteriormente, efetuou-se a média aritmética dos ensaios referentes a cada espécie arbórea em cada sistema de combustão, de modo a obter uma representação de cada conjunto de ensaios.

2.6.6. FATORES DE EMISSÃO DOS GASES DE EXAUSTÃO

Os fatores de emissão dos gases foram calculados por dois métodos e ambos obtidos com o consumo de biomassa em base seca. O primeiro método foi realizado através do somatório

da média da massa dos gases, obtida por cada minuto do ensaio de queima, dividido pelo consumo de biomassa que ocorre durante todo ensaio.

$$EF_{z,1} = \frac{\sum \overline{C_{z,t_1}} \cdot \overline{Q_{e,t_1}} \cdot t_1}{\Delta \dot{m}_{b,bs}} \quad \text{Equação 2.20}$$

sendo,

$EF_{z,1}$ – fator de emissão dos gases z pelo método 1, sendo z = CO₂, CO e HCT;

$\overline{C_{z,t_1}}$ – média por minuto dos valores de concentração de z do efluente de exaustão na chaminé (g Nm⁻³);

$\overline{Q_{e,t_1}}$ – média por minuto dos valores de caudal do efluente de exaustão na chaminé, em base seca (Nm³ s⁻¹);

t_1 – tempo (60 s);

$\Delta \dot{m}_{b,bs}$ – massa de combustível consumido, durante o ensaio de queima (kg), em base seca.

O segundo método de cálculo foi realizado através da média da massa dos gases dividido pelo consumo de biomassa, de todo o ciclo de combustão.

$$EF_{z,2} = \frac{\overline{C_z} \cdot \overline{Q_e} \cdot t}{\Delta \dot{m}_{b,bs}} \quad \text{Equação 2.21}$$

onde,

$EF_{z,2}$ – fator de emissão dos gases z pelo método 2;

$\overline{C_z}$ – média dos valores de concentração de z do efluente de exaustão na chaminé, de todo o ensaio de queima (g Nm⁻³);

$\overline{Q_e}$ – média dos valores de caudal do efluente de exaustão na chaminé, durante o ensaio de queima, em base seca (Nm³ s⁻¹);

t – tempo do ensaio de queima (s).

O caudal de ar atmosférico que entra no recuperador de calor é medido à entrada deste, como descrito na secção 2.4, através de um medidor de caudal mássico que fornece dados continuamente ao longo da queima. O caudal medido é considerado igual ao caudal do efluente de exaustão que flui pela chaminé deste equipamento, isto porque é considerado um sistema fechado, não existindo outra entrada de ar. No caso da lareira, como consiste

num sistema aberto, foi necessário utilizar outro processo. Na chaminé acoplada à lareira foram efetuadas várias medições, ao longo de cada queima, da velocidade e da temperatura do efluente, com recurso a um tubo de Pitot e um termopar tipo-K, respetivamente. Para determinar os diversos valores de caudal foi seguido o mesmo esquema de cálculo que se encontra na Equação 2.7, Equação 2.8 e Equação 2.9, mas tendo em atenção que neste caso trata-se dos parâmetros referentes à chaminé e não ao túnel de diluição. Como, nesta situação, foram obtidos valores de caudal para determinados tempos do ensaio de queima (intervalos de tempo de cinco minutos entre cada medição), foi necessário estimar caudais para os restantes tempos a partir de interpolações de valores.

Convém referir que os valores de caudal do efluente em base seca foram obtidos pela subtração ao caudal de efluente medido, do valor da humidade proveniente da biomassa e do valor assumido como conteúdo de vapor de água presente no ar atmosférico (1.5%). Esse ar atmosférico é utilizado como fonte de comburente (O_2) para que a combustão ocorra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o presente capítulo pretende-se apresentar a composição do gás de exaustão e do aerossol carbonoso, procurando discriminar qualitativa e quantitativamente os produtos diretamente emitidos pela combustão de biomassa de três espécies arbóreas. Primeiramente são apresentadas as condições de combustão e a composição do gás de exaustão para cada tipo de madeira, desenvolvendo-se uma sucinta comparação entre cada sistema de combustão (lareira e recuperador de calor). Além disto, são representados graficamente os fatores de emissão, em g por kg de biomassa queimada em base seca (bs), para cada um dos gases analisados: CO, CO₂ e HCT, sendo efetuada uma comparação entre os resultados obtidos para cada tipo de madeira e sistema de combustão, e a comparação desses resultados com os existentes na literatura. Posteriormente, encontra-se caracterizado o aerossol carbonoso, através da apresentação das razões determinadas para os compostos carbonosos, com base nas concentrações obtidas pelo método termo-ótico, e dos respectivos fatores de emissão. Sendo, à semelhança do que foi feito para a composição do gás de exaustão, efetuadas comparações dos resultados entre cada sistema de combustão para cada tipo de madeira e com dados da literatura. E, por fim, encontram-se expostas as limitações e os pressupostos do sistema termo-ótico.

3.1. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE EXAUSTÃO

Um conjunto de experiências foi realizado com o intuito de determinar as condições de combustão e as características do gás de exaustão proveniente da queima de madeira de carvalho negral, choupo e faia, em dois sistemas de combustão distintos, a lareira e o recuperador de calor.

Os resultados obtidos durante a monitorização contínua de cada ensaio de queima em cada sistema de combustão, incluem informação sobre: i) a variação da massa de combustível, ii) o caudal de ar de combustão que entra na câmara de combustão, iii) as temperaturas do gás de exaustão na câmara de combustão e à saída da chaminé e iv) as concentração de O₂, CO₂, CO e HCT no efluente de exaustão à saída da chaminé (Figura 3.1, Figura 3.2 e Figura 3.3).

A tendência geral observada durante a combustão dos três tipos de madeira, em cada sistema de combustão, foi similar e é caracterizado por três etapas principais: i) a primeira

etapa corresponde ao aquecimento inicial acompanhado pela secagem da madeira e pelas fases iniciais de desvolatilização, sem a existência de uma chama visível, ii) a segunda etapa é caracterizada pela desvolatilização, ignição e combustão dos voláteis e do resíduo carbonoso, durante a qual é observada uma chama vigorosa, e iii) a terceira etapa é assinalada pela combustão do resíduo carbonoso, durante a qual não existe praticamente chama visível (Tarelho *et al.*, 2011a).

Da totalidade dos ensaios efetuados em cada sistema de combustão para um determinado tipo de madeira, apenas serão analisados os dados e focado o comportamento de uma experiência de combustão referente à lareira e outra ao recuperador de calor, assegurando-se que as tendências gerais das outras experiências são semelhantes.

Durante cada experiência, por volta dos 30 minutos, verifica-se uma ausência de dados. Esta interrupção ocorre devido à restrição que o sistema informático de aquisição de dados apresenta.

3.1.1. COMBUSTÃO DE MADEIRA DE CARVALHO NEGRAL

Na Figura 3.1 apresentam-se os resultados de dois ensaios de queima utilizando como combustível madeira de carvalho negral, sendo um relativo à lareira e outro ao recuperador de calor.

Os caudais do ar de combustão apresentam uma grande discrepância quando se comparam os valores da lareira com os do recuperador de calor. Na queima de madeira de carvalho negral na lareira, o caudal de ar que foi admitido na câmara de combustão variou aproximadamente entre os 100 e os 210 Nm³ h⁻¹. Neste caso, o caudal de combustão aumentou repentinamente nos primeiros 13 minutos, atingindo o valor máximo, e em seguida decresceu gradualmente até ao fim do ensaio. Relativamente ao recuperador de calor, o caudal de ar de combustão oscilou entre os 35 e os 45 Nm³ h⁻¹, apresentando uma subida e uma descida ligeiras nos primeiros e nos últimos instantes da combustão, respetivamente. Esta diferença dos valores dos caudais atingidos, entre cada sistema de combustão, encontra-se diretamente relacionada com o modo como se dá a admissão do ar de combustão. No recuperador de calor a admissão do ar na câmara de combustão é realizada através de uma pequena conduta, enquanto que, no caso da lareira o ar entra diretamente na câmara.

O consumo de biomassa tanto ao longo do ensaio na lareira como no recuperador, evidencia a existência de duas fases distintas: i) na primeira fase, durante os primeiros 30 minutos, a taxa de consumo da biomassa é notavelmente acentuada, e ii) na segunda fase, desde dos 30 minutos até ao término do ensaio, a taxa de consumo foi bastante inferior. Estas características são assinaladas através da curva do consumo de biomassa, que apresenta um declive acentuado nos primeiros 30 minutos, indicando que a cada instante de tempo a massa de madeira decomposta é muito mais significativa comparando com os últimos momentos, em que o declive é notavelmente ligeiro. Convém salientar, no entanto, que sensivelmente durante os primeiros 5 minutos de ensaio, a taxa de consumo de biomassa é notavelmente baixa no recuperador de calor. Na lareira, este aspeto pode não estar tão evidente, uma vez que como é mais influenciada pelas condições exteriores, a cinza que se encontra na grelha de pesagem pode passar mais vigorosamente pelos espaços abertos desta ou o elevado caudal de ar de combustão admitido na câmara pode conduzir a que o efluente de exaustão transporte maiores quantidades de cinza, o que favorece a quantificação por excesso da massa de madeira consumida.

Na lareira, o consumo de um lote de madeira de carvalho negral (1.9 a 2.0 kg) decorreu durante uma hora a uma hora e meia. No caso do recuperador de calor, os ensaios apresentaram uma duração de aproximadamente uma hora para queimar cerca de 2.0 kg de madeira.

A temperatura na câmara de combustão apresenta valores médios mais elevados no recuperador de calor do que na lareira, e como pode ser visualizado na Figura 3.1 a evolução do consumo de biomassa foi acompanhada por variações na temperatura da câmara de combustão, evidenciando-se que, com o aumento da temperatura a taxa de consumo da biomassa é maior, e vice-versa. Na lareira a temperatura aumenta repentinamente a partir dos 5 minutos após a colocação do lote de madeira na grelha da câmara de combustão, e volta a decrescer gradualmente após atingir a temperatura de 252.5 °C aos 8 minutos. A partir dos 20 minutos, sensivelmente, a temperatura volta a subir de uma forma súbita, e estabiliza ao longo de algum tempo até atingir o valor mais elevado na câmara de combustão (253 °C) aos 29 minutos de combustão. Esta variação de temperatura é semelhante em todos os ensaios de queima de madeira de carvalho negral na lareira. No recuperador, a temperatura na câmara de combustão aumenta gradualmente ao longo dos primeiros 28

minutos começando a decrescer lentamente após os 32 minutos. Ocorrendo entre os 28 e os 32 minutos um decréscimo seguido de um crescimento da temperatura. Esta tendência da variação da temperatura ao longo do ciclo é idêntica em todos os ciclos de combustão realizados com madeira de carvalho negral no recuperador de calor.

Ocorre uma relação direta entre a temperatura na câmara de combustão e a temperatura do gás de exaustão à saída da chaminé. Sendo assim, como ambas as temperaturas têm uma relação diretamente proporcional, o gás de exaustão à saída da chaminé, à semelhança do que acontece na câmara de combustão, apresenta valores mais elevados no recuperador de calor.

Normalmente, um alto caudal de ar admitido na câmara de combustão é induzido pelas altas temperaturas atingidas na mesma, como consequência de uma maior força de condução por convecção natural, induzida pelos gases quentes de combustão ao longo da chaminé. Nestes ensaios com madeira de carvalho negral, tanto na lareira como no recuperador de calor, não é muito notória a relação direta que existe entre a temperatura na câmara de combustão e o caudal de ar admitido à câmara de combustão, mas observando atentamente nota-se que existem variações comuns, apesar de ligeiras, destes dois parâmetros operacionais.

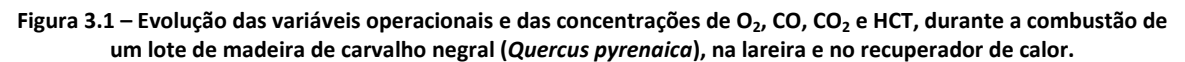
Na lareira, as concentrações dos gases de exaustão sofrem pouca variabilidade ao longo de cada ensaio, comparativamente com os verificados no recuperador de calor, sobretudo relativamente ao CO e ao HCT. Este facto é explicado pelo excesso de ar admitido na lareira durante a combustão. Na lareira, durante os 5 minutos iniciais de combustão do lote de biomassa, ocorre um aumento acentuado da concentração de CO, atingindo neste tempo o pico de concentração (1665 ppmv, em bs). Após este pico ocorre um acentuado decréscimo da concentração de CO até atingir um ponto de estabilização. A concentração de HCT ao longo do ciclo de combustão segue geralmente a mesma tendência que o CO, sendo observado também no início do estágio de combustão um pico de concentração (1011 ppmv, em btq). A concentração de O₂ apresentou um comportamento homogéneo durante todo o ensaio, rondando os 20 %v (em base seca). A concentração de CO₂, à semelhança do O₂, apresentou valores sensivelmente iguais, da ordem dos 0.88 %v (em base seca), desde do início até ao fim do ensaio de combustão.

No recuperador de calor, em consequência de uma maior restrição e controlo do ar de combustão, as concentrações de CO, CO₂ e HCT são mais elevadas, enquanto os níveis de O₂

chegam a valores inferiores a 18 %v, dependendo das condições de combustão. Durante os primeiros 10 minutos de combustão do lote de biomassa, é observado um pico na concentração de CO e HCT (altamente correlacionáveis) e um graduado decréscimo da concentração de O₂, seguido por um aumento da concentração de CO₂ nos gases de combustão. Este comportamento análogo do CO e do HCT está relacionado com a fase inicial de desvolatilização dos compostos da biomassa, resultado da exposição ao ambiente quente dos equipamentos. Esta súbita libertação de voláteis, que em termos visuais é bem visível na zona de transição da chaminé para a entrada do túnel de diluição, é responsável por um consumo significativo de O₂, principalmente no recuperador de calor. Este fenómeno proporciona uma carência de O₂ à combustão, o que impede uma oxidação mais extensa do CO a CO₂, provocando elevadas concentrações de CO no efluente gasoso. Este processo é acompanhado por um aumento da temperatura na câmara de combustão, e corresponde a um período de tempo caracterizado por uma elevada taxa de consumo de biomassa. Mais tarde, a concentração de O₂ começa a aumentar lentamente, enquanto que sucede o oposto com o CO₂, até ao final do ensaio.

Na lareira, o pico inicial de CO observado não será devido a uma diminuição do oxigénio, como ocorreu com o recuperador, mas sim uma consequência das temperaturas de combustão atingidas serem mais baixas, não permitindo uma oxidação mais extensa. Após os 30 minutos, ou seja, durante a combustão do resíduo carbonoso, existe uma tendência análoga em ambos os sistemas de combustão, relativamente ao CO. Ocorre um aumento quase impercetível dos valores de CO, apesar das concentrações elevadas de O₂. Este comportamento pode estar associado à redução da temperatura, ao tempo de residência dos gases na câmara de combustão e/ou à deficiente turbulência. A temperatura influencia significativamente a oxidação do CO (Lipsky e Robinson, 2006) e quanto maior for o tempo de residência deste na câmara de combustão maior a probabilidade de ser oxidado. A turbulência promove uma mistura homogénea entre o oxigénio e o combustível.

A variação dos níveis de carbono inqueimado num processo de combustão, traduzível nas respetivas emissões de CO e VOC's, encontra-se fortemente dependente dos parâmetros operacionais (tempo de residência do combustível a temperaturas elevadas, granulometria dos combustíveis utilizados, distribuição de ar na câmara de combustão, etc.) (Araújo, 2008).



3.1.2. COMBUSTÃO DE MADEIRA DE CHOUPO

Na Figura 3.2 apresentam-se os resultados de dois ensaios de queima utilizando como combustível madeira de choupo, sendo um relativo à lareira e outro ao recuperador de calor.

Para a caracterização da constituição do gás de exaustão proveniente da queima de madeira de choupo e da evolução dos parâmetros operacionais, ter-se-ão em conta os comportamentos descritos na secção anterior, pelo que não será efetuada uma descrição tão exaustiva dos mesmos. Serão apenas destacadas as principais divergências.

Na queima de madeira de choupo na lareira, o caudal de ar que foi admitido na câmara de combustão variou aproximadamente entre os 130 e os 218 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$, apresentando uma tendência decrescente desde do início até ao final do ensaio. Relativamente ao recuperador de calor, o caudal de ar de combustão oscilou entre os 37 e os 52 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$. Neste caso, o caudal de combustão aumentou gradualmente nos primeiros 25 minutos, atingindo o valor máximo, e em seguida decresceu gradualmente até ao fim do ensaio.

Na lareira, o consumo de um lote de madeira de choupo (1.7 a 1.9 kg) decorreu durante uma hora a uma hora e meia. No caso do recuperador de calor, os ensaios apresentaram uma duração de aproximadamente uma hora para queimar cerca de 2.0 kg de madeira.

As tendências observadas no caso do carvalho negral em cada um dos sistemas de combustão para: i) a evolução do consumo de biomassa, ii) a temperatura na câmara de combustão, e iii) a temperatura do gás de exaustão à saída da chaminé, são em tudo análogas às ocorrentes para a madeira de choupo. À exceção da temperatura na câmara de combustão no recuperador, que apresenta um comportamento crescente nos primeiros tempos de ensaio e decrescente após os 30 minutos.

A evolução dos gases na lareira ocorre de uma forma bastante semelhante à apresentada na secção anterior para a madeira de carvalho negral. Relativamente ao recuperador, as variações são significativas.

No recuperador de calor, durante os primeiros 5 minutos de combustão (etapa inicial de combustão) do lote de biomassa é observado um pico na concentração de CO e um decréscimo gradual da concentração de O_2 , seguido por um aumento da concentração de CO_2 no gás de exaustão. Este processo é acompanhado por um aumento da temperatura na câmara de combustão, e corresponde a um período de tempo caracterizado por uma elevada

taxa de consumo de biomassa, típico da segunda etapa de combustão. Posteriormente, durante a terceira fase de combustão, a concentração de O_2 começa a aumentar lentamente, enquanto que sucede o oposto com o CO_2 , até ao final do ensaio. Após a extinção da chama intensa relacionada principalmente com a combustão de voláteis, ou seja, durante a combustão do resíduo carbonoso, a concentração de CO começa a aumentar gradualmente, alcançando concentrações elevadas, apesar da existência de concentrações de O_2 altas (> 19 %v). Este comportamento não é característico de uma combustão ideal, pelo que evidencia que a regra dos 3 T's (temperatura, tempo de residência e turbulência) não é alcançada. No final da terceira etapa de combustão, a concentração de CO começa a decrescer gradualmente até ao final do ensaio. A concentração de HCT ao longo do ciclo de combustão segue geralmente a mesma tendência que o comportamento do CO. Na fase inicial de combustão é observado um pico de concentração de HCT (3660 ppmv, em btq), coincidente com a fase inicial de desvolatilização da madeira. Aproximadamente aos 30 minutos do ensaio, que é depois da extinção da chama vigorosa e durante a combustão de carvão, o HCT mostra um ligeiro aumento, seguido por uma diminuição suave até ao final da experiência de combustão.

A etapa inicial de combustão de um lote de combustível é crítica, porque a desvolatilização rápida do combustível sólido origina quantidades relativamente altas de CO e HCT, numa escala de tempo curta, e estes compostos não são oxidados, apesar da elevada concentração de O_2 disponível. Este aspeto, pode estar relacionado com as temperaturas relativamente baixas observadas na câmara de combustão e da mistura deficiente do gás.

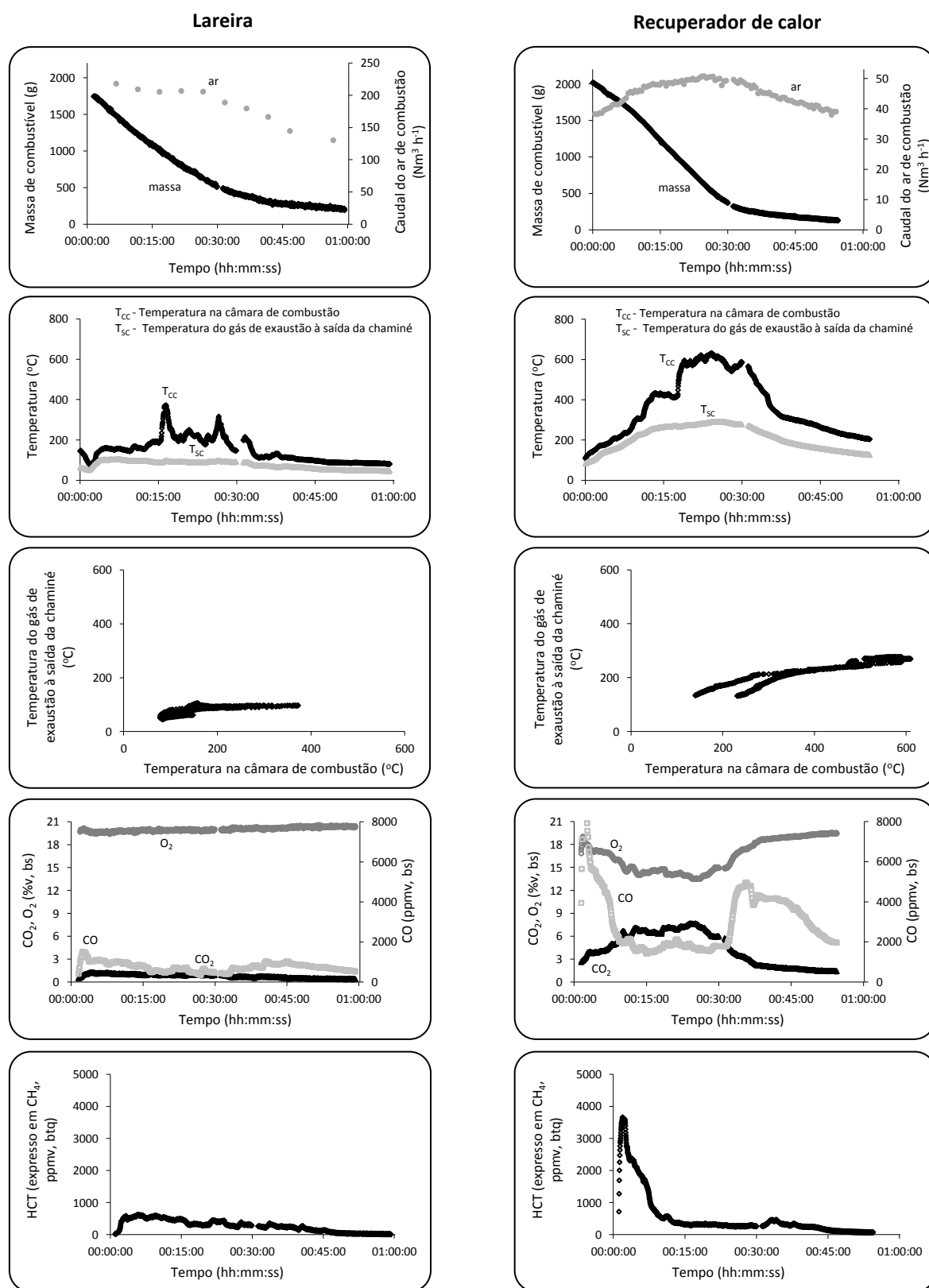


Figura 3.2 – Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O_2 , CO , CO_2 e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de choupo (*Populus nigra*), na lareira e no recuperador de calor.

3.1.3. COMBUSTÃO DE MADEIRA DE FAIA

Na Figura 3.3 apresentam-se os resultados de dois ensaios de queima utilizando como combustível madeira de faia, sendo um relativo à lareira e outro ao recuperador de calor.

À semelhança do que se efetuou na secção anterior, para a caracterização da constituição do gás de exaustão proveniente da queima de madeira de faia e da evolução dos parâmetros operacionais não será efetuada uma descrição exaustiva dos mesmos, sendo apenas salientadas as principais diferenças.

Na queima de madeira de faia na lareira, o caudal de ar que foi admitido na câmara de combustão variou aproximadamente entre os 146 e os 219 Nm³ h⁻¹. Relativamente ao recuperador de calor, o caudal de ar de combustão oscilou entre os 36 e os 52 Nm³ h⁻¹, apresentando uma evolução idêntica à analisada para a madeira de choupo, em cada sistema de combustão, respetivamente.

No recuperador, o consumo de um lote de madeira de faia (2.0 a 2.1 kg) decorreu durante menos de uma hora (≈ 53 min). No caso da lareira, os ensaios apresentaram uma duração de aproximadamente uma hora para queimar cerca de 2.0 kg de madeira.

As tendências observadas no caso do choupo em cada um dos sistemas de combustão para: i) a evolução do consumo de biomassa, ii) a temperatura na câmara de combustão, iii) a temperatura do gás de exaustão à saída da chaminé, e iv) o comportamento dos gases de exaustão, são em tudo análogas às apresentadas para a madeira de faia.

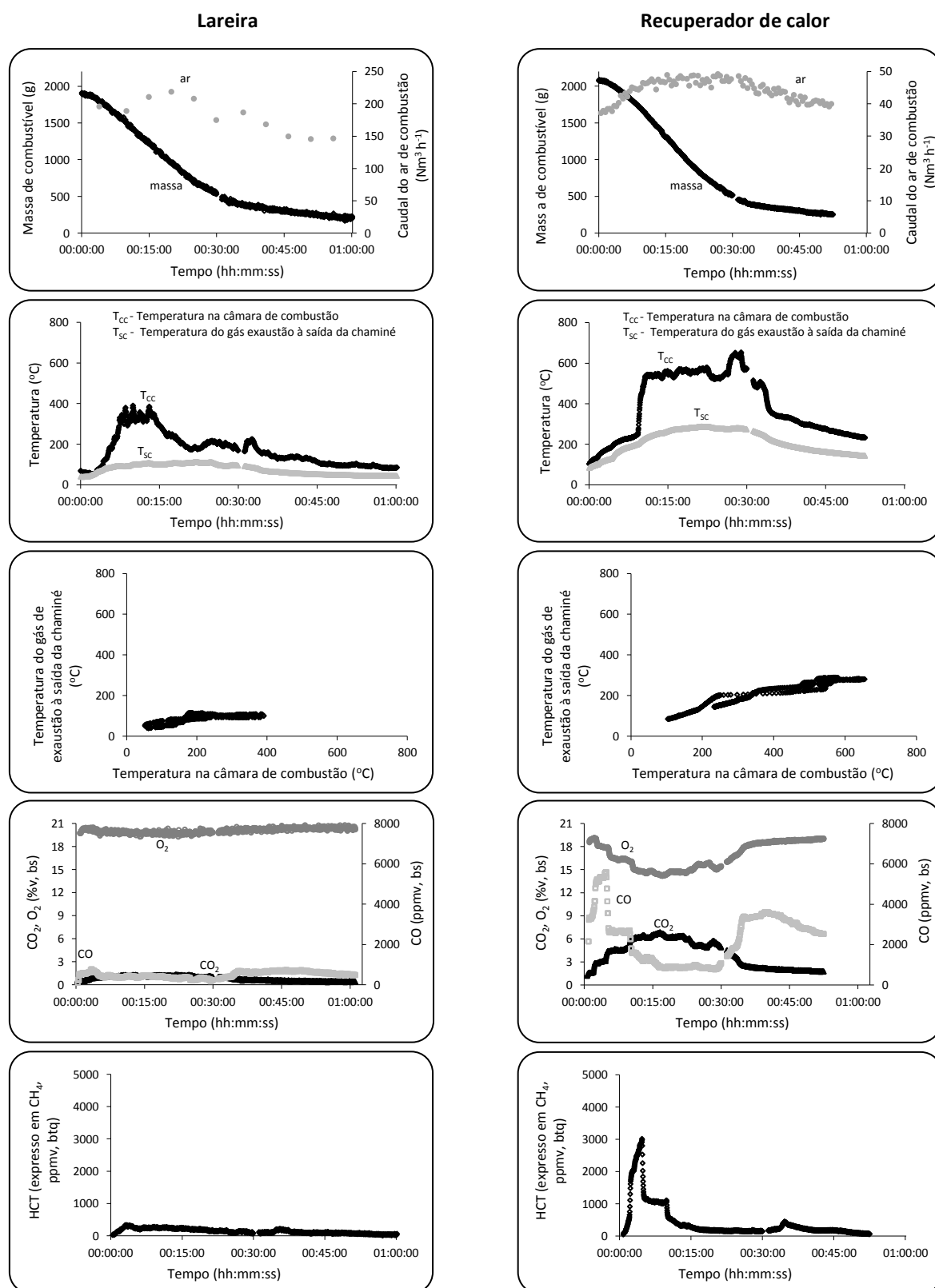


Figura 3.3 – Evolução das variáveis operacionais e das concentrações de O_2 , CO, CO_2 e HCT, durante a combustão de um lote de madeira de faia (*Fagus sylvatica*), na lareira e no recuperador de calor.

3.2. FATORES DE EMISSÃO DE CO₂, CO E HCT

Os fatores de emissão dos gases foram calculados por dois métodos e ambos obtidos com o consumo de biomassa em base seca (ver secção 2.6.6). O primeiro método foi realizado através do somatório da média da massa dos gases, obtida por cada minuto do ensaio de queima, dividido pelo consumo de biomassa que ocorre durante todo ensaio. O segundo método de cálculo foi realizado através da média da massa dos gases dividido pelo consumo de biomassa, de todo o ciclo de queima. Os resultados apresentados nesta secção apenas são relativos ao primeiro método, uma vez que os EF obtidos em ambos os métodos foram idênticos.

Os valores dos fatores de emissão para o CO₂ apresentaram pouca discrepância quer entre tipo de madeira quer entre sistema de combustão (Figura 3.4). Em termos médios, o fator de emissão da queima de biomassa de carvalho negral é maior na lareira, enquanto que na queima de biomassa de choupo sucede-se o oposto, no recuperador de calor obteve-se o maior EF. A nível estatístico, verifica-se que na queima de madeira de choupo, na lareira, o fator de emissão apresenta maior variabilidade, pelo que ao ter-se em atenção o valor do desvio-padrão, nota-se que estas queimas tendem a adquirir fatores de emissão mais elevados. Na queima de madeira de faia os fatores de emissão médios são sensivelmente iguais em ambos os sistemas de combustão, apresentando na lareira maior variabilidade de valores. Deste modo, tendo em conta a análise estatística, nota-se que para todos os tipos de madeira os fatores de emissão de CO₂ são maiores na lareira.

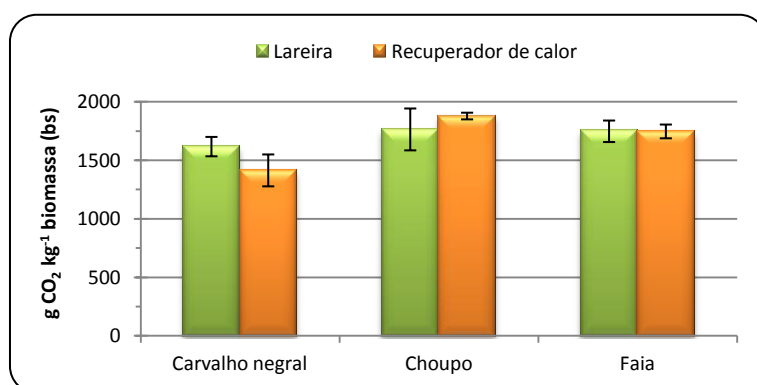


Figura 3.4 – Fatores de emissão de CO₂, obtidos a partir da queima dos três tipos de madeira em cada sistema de combustão.

Em relação aos fatores de emissão do CO (Figura 3.5), estes apresentaram valores mais elevados na lareira para a madeira de choupo e faia. Esta conclusão tanto pode ser tirada

pela observação dos valores médios como dos desvios-padrão. Em dissemelhança com este comportamento, apresentam-se os fatores de emissão para o carvalho negral, que através dos desvios-padrão observa-se que são praticamente semelhantes em ambos os sistemas de combustão, apresentando para o recuperador de calor um ligeiro aumento, praticamente desprezável. Neste caso, em termos médios o EF é maior no recuperador e apresenta maior variabilidade na lareira.

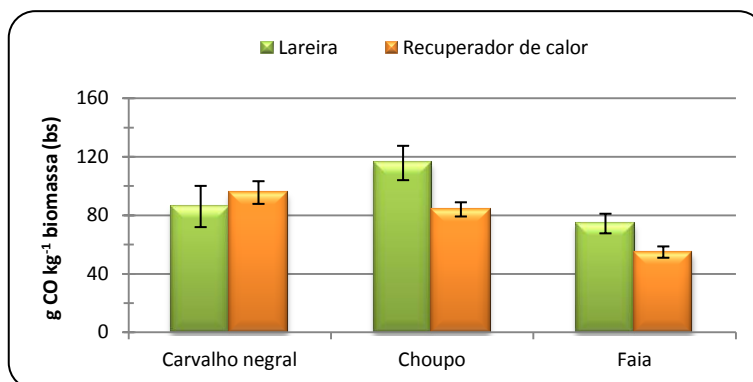


Figura 3.5 – Fatores de emissão de CO, obtidos a partir da queima dos três tipos de madeira em cada sistema de combustão.

Os fatores de emissão dos HCT apresentam uma variabilidade bastante significativa entre espécies de madeira e sistemas de combustão. Para os três tipos de madeira os fatores de emissão de HCT foram maiores na lareira (Figura 3.6), apresentando valores cerca de 3 vezes maiores neste equipamento do que no recuperador de calor, para a combustão de madeira de choupo e faia.

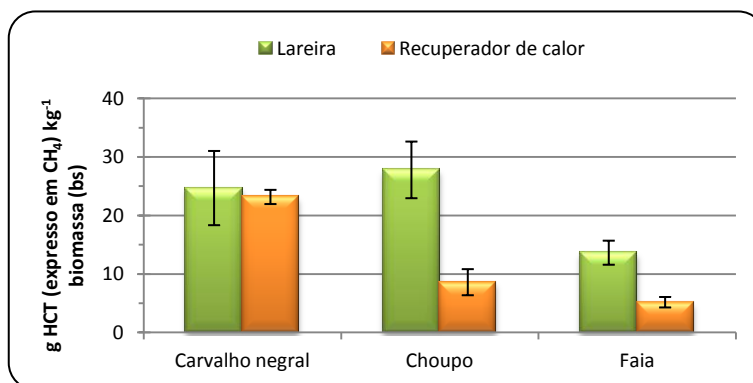


Figura 3.6 – Fatores de emissão de HCT, obtidos a partir da queima dos três tipos de madeira em cada sistema de combustão.

As diferenças nos fatores de emissão dos gases de exaustão entre os dois sistemas de combustão são, por um lado, reflexo dos caudais de admissão à câmara de combustão, que dependem do tipo de configuração do equipamento e das condições ambiente envolventes e, por outro, dependem da taxa de conversão e eficiência do processo de combustão. Em geral, os fatores de emissão médios obtidos na lareira apresentam maior variabilidade de valores, comparativamente com os do recuperador de calor, evidenciando que este sistema de combustão é fortemente influenciado pelas condições ambientais que o rodeiam.

Como o CO e o HCT apresentam, em geral, fatores de emissão médios mais baixos para o recuperador de calor, pode-se afirmar que este sistema de combustão apresenta uma melhor capacidade de oxidação do combustível, levando a que a emissão destes gases seja menor.

Fernandes (2009) e Duarte (2011) efetuaram testes de queima com outras espécies arbóreas nos mesmos sistemas de combustão que foram utilizados neste trabalho. Ambos obtiveram fatores de emissão de CO bastante variáveis entre os sistemas de combustão, apresentando valores sempre mais elevados para a lareira. Relativamente ao HCT, Duarte (2011) apresentou valores mais elevados nas queimas de madeira na lareira. Fernandes (2009) analisou também a constituição dos gases em termos de CO₂, e apresentou fatores de emissão mais baixos para o recuperador e geralmente mais elevados para a lareira. Deste modo, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os obtidos por Fernandes (2009) e Duarte (2011).

Uma explicação para a variabilidade existente nos fatores de emissão é que a velocidade de combustão pode afetar significativamente os perfis de emissão das espécies gasosas. Tem sido observado que elevadas taxas de combustão levam a uma redução da emissão de CO (Dasch, 1982). Outras razões que promovem a variabilidade dos fatores de emissão dos compostos gasosos resultantes da combustão de biomassa em aparelhos domésticos são: i) as espécies arbóreas, ii) as características físicas e químicas da biomassa, iii) o tipo de sistema de combustão, iv) as condições de combustão, e v) as condições de operação (McDonald *et al.*, 2000). Devido a estas razões, as comparações dos resultados entre os estudos existentes tornam-se bastante dificultadas.

3.3. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DO AEROSSOL CARBONOSO

Os resultados a nível da composição carbonosa da matéria particulada foram obtidos através das amostragens de cada ensaio de queima em cada sistema de combustão, e incluem informação sobre as concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC no efluente de exaustão recolhido do túnel de diluição.

Nos gráficos apresentados com a evolução do comportamento de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC nos vários ensaios de queima para cada tipo de madeira e sistema de combustão (Figura 3.7, Figura 3.8, Figura 3.10, Figura 3.11, Figura 3.13 e Figura 3.14), os intervalos em que as linhas são horizontais representam as amostragens pontuais efetuadas. No entanto, por forma a tornar visualmente mais perceptível a evolução do comportamento de cada composto por ciclo de combustão, efetuaram-se conexões entre cada duas amostragens, sendo estas representadas diagonalmente. Deste modo, estas ligações não representam interesse a nível científico. Nessas representações gráficas não foram considerados os dados, geralmente, após a primeira meia hora de ensaio. Este aspeto é explicado pela limitação que existe na análise, tanto gravimétrica como carbonácea, na obtenção de valores fiáveis quando as quantidades analisadas são baixas. Esta limitação ocorre devido a quatro fenómenos: i) às fases de combustão, ii) à diluição, iii) ao tempo de amostragem e iv) às condições de operação, mais precisamente às técnicas de amostragem, de manuseio e de análise dos filtros.

A emissão de partículas durante um processo de combustão de biomassa encontra-se, em parte, associada à emissão de compostos inqueimados, que pode ser resultado de condições desfavoráveis do processo de combustão, tais como: uma temperatura de combustão insuficiente, uma mistura ar/combustível deficiente ou um tempo de residência do combustível, na zona de queima, demasiadamente curto. Para além da emissão destes compostos, a emissão da matéria mineral introduzida no sistema, por via do combustível sólido, representa um contributo importante no total de material particulado emitido. A quantidade de cinzas, transportada pelo efluente de exaustão, depende essencialmente do caudal de alimentação do combustível, do excesso de ar e da distribuição do ar de combustão (Araújo, 2008). O teor em carbono da biomassa diminui à medida que se desenrola o processo de queima, uma vez que vai sendo libertado sob a forma de gases e partículas. A diminuição dos teores em carbono inqueimado no efluente de exaustão ao longo do ciclo de

combustão contribui, conseqüentemente, para a diminuição das respectivas emissões de material particulado.

A fase *smoldering* é caracterizada pela combustão sem chama (oxidação em fase sólida) do resíduo carbonoso. Portanto, a taxa de formação de compostos orgânicos voláteis durante esta fase é baixa. No entanto, uma vez que não existe chama, a maioria dos compostos formados são emitidos, levando a uma taxa de emissão relativamente elevada nesta fase de combustão. O principal composto emitido é o monóxido de carbono. Isto, porque as taxas de emissão de todos os produtos de combustão incompleta tendem a ser correlacionados (e.g., Ferek *et al.* (1998)) e o CO é frequentemente considerado como um substituto dos hidrocarbonetos e do carbono particulado (Koppmann *et al.*, 2005), levando a que a emissão de material particulado seja reduzida. Este fenômeno é promovido pelas condições desfavoráveis de combustão existentes nesta fase e pela lenta taxa de difusão do oxigênio na superfície do resíduo (Tissari, 2008). Durante a fase *flaming* as condições de combustão são mais favoráveis mas, não são suficientes para que ocorra uma combustão completa, pelo que é responsável pela emissão decrescente de compostos inqueimados, podendo os últimos momentos desta fase contribuir, também, para limitações de quantificação. Note-se que, em condições de queima que conduzam a baixos teores de inqueimados, a emissão de material particulado encontra-se quase exclusivamente dependente dos componentes das cinzas do combustível (Araújo, 2008).

Como foi referido por Lipsky e Robinson (2006), a diluição tem efeitos na massa de partículas finas, uma diluição muito baixa pode potenciar uma sobrestimativa da massa de partículas e em excesso pode subestimá-la. Com baixos níveis de diluição, as espécies semi-voláteis aparecem em grande parte na fase particulada, mas aumentando a diluição reduz a concentração de espécies semi-voláteis, deslocando este material para a fase gasosa, a fim de manter o equilíbrio entre fases. Deve-se notar, no entanto, que o fator de diluição usado neste estudo é comparável à maioria dos valores referidos na literatura para experiências de queima de biomassa (Lipsky e Robinson, 2006).

O tempo de amostragem encontra-se diretamente relacionado com a quantidade de material particulado recolhido, e conseqüentemente esta é influenciada pela fase de combustão. No início do ciclo de combustão é recolhido maior quantidade de material particulado durante pouco tempo de amostragem, enquanto que no final sucede-se o oposto, é necessário um

tempo de amostragem consideravelmente longo para que seja recolhido uma quantidade de partículas quantificável, a nível gravimétrico e carbonáceo.

A possível evaporação de espécies semi-voláteis do aerossol orgânico durante e/ou após a amostragem criam incertezas na subsequente quantificação, uma vez que promove a subestimação das concentrações de OC e consequentemente de $PM_{2.5}$ (Kirchstetter *et al.*, 2001).

Deste modo, os dados obtidos, geralmente a partir da primeira meia hora de ensaio, não foram utilizados na representação gráfica e consequentemente na interpretação dos resultados, nomeadamente: na análise do conteúdo em OC e EC e respetiva razão OC/EC, e na obtenção dos fatores de emissão.

A comparação das concentrações dos compostos de carbono entre os diferentes ensaios com madeira da mesma espécie arbórea e no mesmo tipo de sistema de combustão, não tem interesse científico, uma vez que há aspetos que são incontrolláveis quando se efetua a combustão de madeira, tais como: as condições de combustão e de operação, nomeadamente o fator de diluição, a temperatura na câmara de combustão e a quantidade e qualidade de ar admitido na mesma, e as circunstâncias de amostragem, de manuseio e de análise dos filtros.

A temperatura na câmara de combustão tal como a quantidade de ar admitido na mesma, são incontrolláveis e variáveis ao longo do tempo e, deste modo, de queima para queima apresentam mudanças que poderão influenciar os resultados finais. A posterior diluição que ocorre no túnel de diluição pode levar a uma subestimativa da quantidade de matéria particulada, e consequentemente do material carbonoso, através de dois fenómenos distintos: i) o aumento do teor de gases do efluente de exaustão pode levar a que uma porção de compostos orgânicos semi-voláteis não sofra condensação e passe através do filtro como gases, a fim de manter o equilíbrio entre fases, ou ii) o fornecimento de ar de diluição provoca o arrefecimento do efluente de exaustão, estimulando a condensação de vapores orgânicos, por exemplo às paredes do túnel de diluição.

Como já foi dito anteriormente, as concentrações de OC e consequentemente de TC e $PM_{2.5}$ podem ser subestimadas devido à possível evaporação de espécies semi-voláteis do aerossol orgânico. Além disso, podem ser superestimadas se ocorrer a adsorção de gases orgânicos

durante e/ou após a amostragem. Deste modo, ambas as situações podem levar a resultados que se desajustam da realidade, embora o fenómeno de adsorção seja parcialmente corrigido como se encontra na secção 2.6.2. (Equação 2.13).

No início de cada dia de ensaios foi realizada uma amostragem do ar do laboratório (utilizado como ar de combustão e de diluição) com o intuito de analisar e quantificar a sua qualidade. No entanto, essas amostras encontraram-se abaixo do limite de quantificação, tanto ao nível gravimétrico como da técnica de análise carbonácea (descrito na secção 3.5). Apesar das concentrações de partículas no ar do laboratório serem desprezadas, estas sofrem variação ao longo de cada dia de ensaio, devido, sobretudo, aos sucessivos processos de combustão.

3.3.1. COMBUSTÃO DE MADEIRA DE CARVALHO NEGRAL

A massa de partículas emitida através da queima de madeira de carvalho negral na lareira e no recuperador de calor foi constituída maioritariamente por carbono orgânico, o carbono elementar representou o segundo maior componente. Os ensaios de combustão efetuados na lareira geraram partículas com um teor de carbono orgânico entre os 56.2% e os 77.5% (m/m), e um baixo conteúdo em carbono elementar (2.8 – 15.1%). Na Figura 3.7 é possível observar a evolução de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de cada ensaio. Pela representação gráfica visualiza-se que as $PM_{2.5}$ tendem a seguir o mesmo comportamento que o TC, sendo este moldado com a evolução do OC. Isto, devido ao facto de o TC resultar da soma do OC com o EC e de o OC ser o maior constituinte ao longo de cada ciclo de queima.

A matéria orgânica consiste em carbono associado a outros elementos, tais como: O, H, N entre outros. No entanto, o método termo-ótico apenas contabiliza o conteúdo em carbono relativo à matéria orgânica particulada. A massa desta, neste estudo, foi estimada através da multiplicação do OC por um fator de conversão de 1.3. Deste modo, através da multiplicação do teor mais alto de OC (77.5%) por este fator obtém-se uma percentagem acima de 100% (100.7%), o que não faz sentido. Este resultado pode evidenciar algumas limitações dos métodos analíticos usados e das condições de operação. Por exemplo, este erro pode estar associado a constrangimentos ao nível da pesagem das partículas amostradas (subestimativa da massa de partículas) ou à possível adsorção de vapores orgânicos pela exposição do filtro ao ar ambiente (sobrestimativa da massa de carbono). Contudo, não é descartada a

possibilidade do fator de conversão ser desapropriado para o caso em estudo, uma vez que este é escolhido em função da composição, origem e grau de envelhecimento do aerossol amostrado (Puxbaum e Tenze-Kunit, 2003; Stelson e Seinfeld, 1981). Para adequar o fator de conversão às análises efetuadas era necessária uma caracterização mais detalhada da composição do aerossol ao longo do ciclo de queima, uma vez que este sofre alterações durante o processo de combustão e, conseqüentemente, o fator de emissão também é influenciado. No entanto, no âmbito do presente trabalho apenas a fração carbonosa do aerossol foi caracterizada minuciosamente, não sendo analisada a composição do aerossol nas outras frações que o constituem, tais como as espécies iônicas e os metais.

Os compostos orgânicos encontrados em emissões de queima de biomassa podem ter duas origens diferentes: podem resultar, quer a partir da volatilização de moléculas orgânicas originalmente presentes na madeira que recondensam em partículas, quer a partir de produtos de pirólise das reações de combustão (Fine *et al.*, 2001).

Para complementar este conteúdo, calculou-se a matéria carbonosa total através do somatório do teor de matéria orgânica estimada com o carbono elementar existente na matéria particulada, representando em média 98.6% do material particulado.

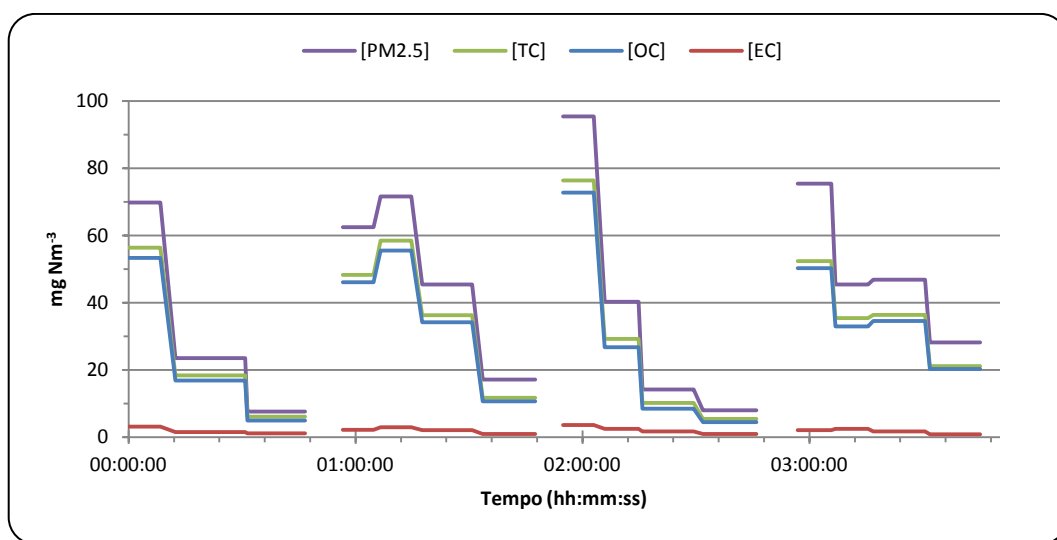


Figura 3.7 – Evolução das concentrações de PM_{2.5}, TC, OC e EC ao longo de quatro ensaios de queima de carvalho negral na lareira.

Os ensaios de combustão efetuados no recuperador também geraram partículas com um maior teor em carbono orgânico (59.4 – 75.1%), e um conteúdo mais baixo em carbono elementar (3.8 – 15.2%). Na Figura 3.8 é possível observar a evolução de PM_{2.5}, TC, OC e EC ao

longo de cada ensaio, e verifica-se, à semelhança do caso anterior, que as $PM_{2.5}$ tendem a seguir o mesmo comportamento que o TC. Neste caso, a matéria orgânica e a matéria carbonosa total representam em média 89 e 96 % da massa de partículas, respetivamente.

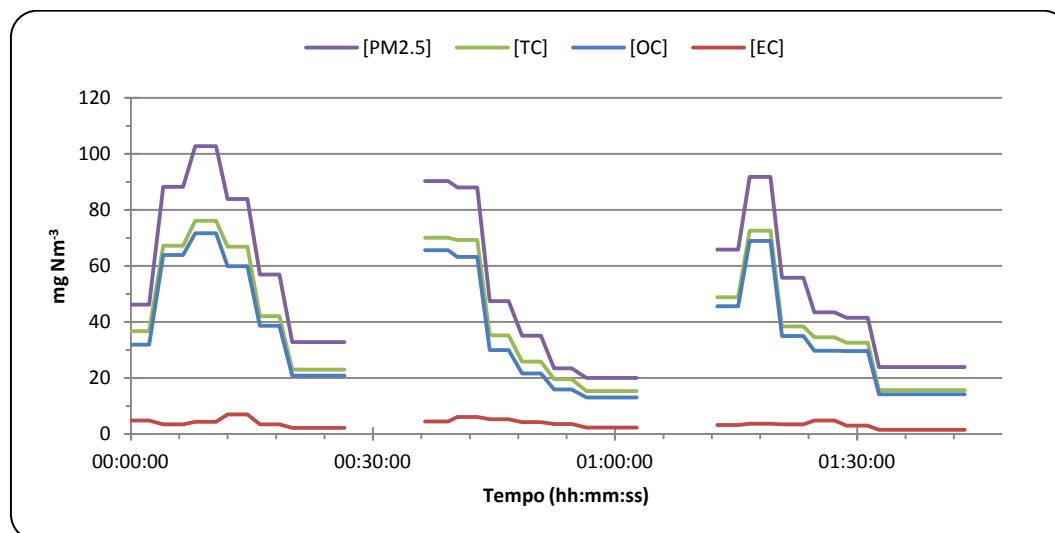


Figura 3.8 – Evolução das concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de carvalho negral no recuperador.

Determinaram-se as médias e os desvios-padrão da constituição de partículas em termos de OC e EC, do conjunto de ensaios referentes à queima de madeira de carvalho negral na lareira (72.2 ± 1.9 % de OC - média $\pm \sigma$ e 4.8 ± 1.3 % de EC) e no recuperador (68.5 ± 0.9 % de OC e 6.8 ± 1.4 % de EC). Através da comparação das emissões de OC e EC entre ambos os sistemas de combustão, verifica-se que a média dos valores de OC é ligeiramente superior na lareira, enquanto que ocorre o inverso para o EC.

Tanto na lareira como no recuperador de calor os valores mais elevados de concentração dos vários componentes são obtidos no período inicial da combustão, durante a fase *ignition*. Isto evidencia que é durante esta fase que se liberta a maior quantidade de material particulado (e.g. Hueglin *et al.* (1997)). Após este período inicial, as concentrações sofrem uma redução considerável comparativamente aos valores atingidos inicialmente. Deste modo, é evidente que as concentrações não apresentam um perfil definido ao longo de cada ensaio, exibindo uma forte variabilidade.

Convém salientar que, dos vários ensaios efetuados, alguns começaram a ser caracterizados, quanto ao conteúdo em partículas, no início da fase de ignição, enquanto outros durante esta fase, isto porque é uma fase incontável, tal como as outras, que depende das condições de

combustão e das propriedades químicas e físicas da madeira. Por isto, a evolução de $PM_{2.5}$ não apresenta um comportamento semelhante entre todos os ciclos de combustão. Quando as $PM_{2.5}$ apresentam um crescimento no início do ciclo significa que a amostragem foi iniciada antes da fase de ignição ser representativa, quando se verifica apenas um decrescimento da concentração de $PM_{2.5}$ a amostragem foi iniciada durante a fase de ignição. Nesta fase, as condições de combustão são desfavoráveis e por isso são propícias a uma combustão incompleta, ou seja, a emissão de partículas é elevada.

Através das representações gráficas da Figura 3.9, é possível observar que o OC e os gases CO e HCT são altamente correlacionáveis, apresentando concentrações elevadas no início de cada queima e sensivelmente no mesmo instante de tempo. Da totalidade dos ensaios de queima de madeira de carvalho negral efetuados em cada sistema de combustão, apenas se encontra representado o comportamento das experiências de combustão analisadas na secção 3.1.1, assegurando-se que as tendências gerais dos outros ensaios são análogas. As concentrações apresentadas nos gráficos da Figura 3.9 são as obtidas no túnel de diluição.

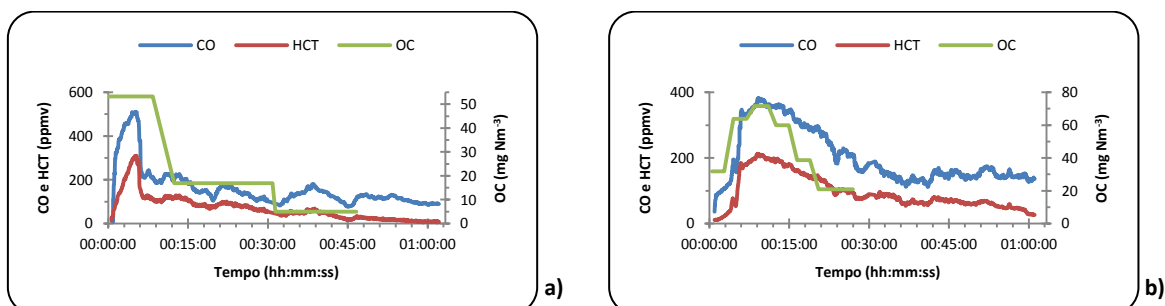


Figura 3.9 – Evolução das concentrações de CO, HCT e OC durante a combustão de um lote de madeira de carvalho negral: a) na lareira e b) no recuperador de calor.

3.3.2. COMBUSTÃO DE MADEIRA DE CHOUPO

Na caracterização do material carbonoso proveniente da queima de madeira de choupo, ter-se-ão em conta as limitações a nível operacional e analítico apontadas anteriormente, uma vez que são sistemáticas, sendo apenas destacadas as principais divergências.

Para a análise da evolução da matéria particulada e dos respetivos compostos carbonosos presentes no efluente de exaustão proveniente da queima de madeira de choupo, em cada sistema de combustão, recorreu-se, à semelhança do caso anterior, à representação gráfica (Figura 3.10 e Figura 3.11).

A evolução da concentração de OC, e consequentemente de TC, segue uma tendência similar à das partículas. Sendo a massa de partículas constituída maioritariamente por OC (65.0 – 84.4%), à semelhança do caso anterior e em coerência com os resultados obtidos por outros estudos que tiveram como base a queima de biomassa em sistemas de combustão domésticos (e.g. Calvo *et al.* (2011d); Fernandes *et al.* (2011); Gonçalves *et al.* (2010a); Gonçalves *et al.* (2010b)). O EC nos ensaios de combustão de madeira de choupo na lareira apresentou uma variação entre 3.3 e 11.2% na constituição da matéria particulada. A matéria orgânica estimada representou em média 97.6% da massa de partículas, enquanto a estimativa da matéria carbonosa total manifestou um valor incongruente (103.2%).

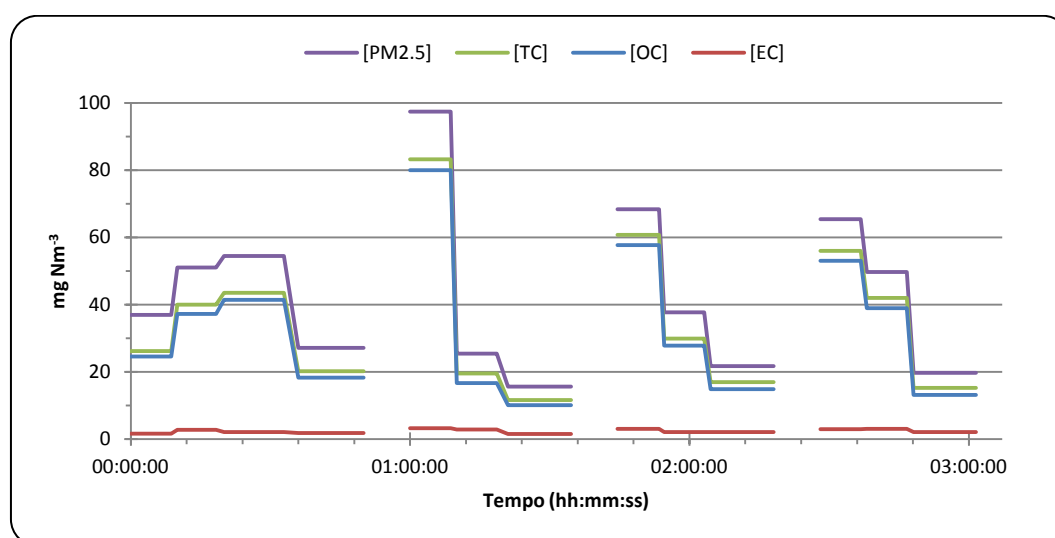


Figura 3.10 – Evolução das concentrações de PM_{2.5}, TC, OC e EC ao longo de quatro ensaios de queima de madeira de choupo na lareira.

Nos ensaios em que foi queimada madeira de choupo no recuperador observa-se que a evolução de PM_{2.5} ao longo dos ciclos de combustão apresenta uma tendência mais similar ao OC do que ao TC (Figura 3.11). O TC tende a seguir o mesmo comportamento que o OC mas, apresenta ligeiros desvios quando o EC apresenta uma evolução contrária à do OC, uma vez que o TC é obtido através da soma destas duas frações de carbono. Além disto, as PM_{2.5} são maioritariamente constituídas por matéria orgânica, ou seja, são predominantemente regidas pela evolução do OC.

Através da visualização da representação gráfica (Figura 3.11) verifica-se que nos últimos instantes de cada ciclo de combustão as concentrações de EC tendem a ser semelhantes às de OC, apresentando em algumas situações valores superiores. Quando os valores de OC e EC

são muito semelhantes, as concentrações de partículas também tendem a apresentar concentrações bastante aproximadas às de TC, evidenciando que nestas condições a matéria particulada é maioritariamente constituída por matéria carbonosa.

Os ensaios de combustão efetuados no recuperador geraram partículas com um conteúdo de carbono orgânico compreendido entre 36.8 e 79.9%, e um conteúdo em carbono elementar compreendido entre 11.1 e 52.1%. A matéria orgânica estimada representou em média 84.9% da massa de partículas, enquanto que a matéria carbonosa total, à semelhança do caso anterior, não apresentou um valor fiável.

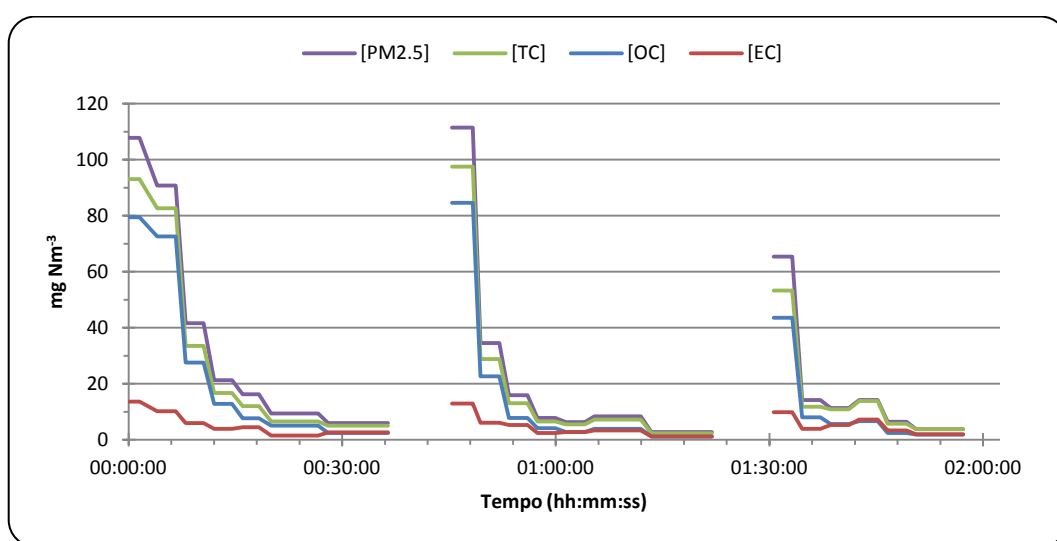


Figura 3.11 – Evolução das concentrações de PM_{2.5}, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de madeira de choupo no recuperador.

As médias e os desvios-padrão da constituição de partículas referentes à queima de madeira de choupo no recuperador, em termos de OC e EC foram $65.3 \pm 5.1\%$ e $20.1 \pm 6.2\%$, respetivamente. Através da comparação das emissões entre ambos os sistemas de combustão, é correto afirmar que a média dos valores de OC é sensivelmente superior na lareira ($75.1 \pm 2.6\%$), enquanto que o EC é notavelmente superior no recuperador, apresentando na lareira uma oscilação de $5.6 \pm 0.6\%$. Esta maior fração de massa de EC nas partículas emitidas pelo recuperador pode ser explicada pela sua melhor eficiência de combustão. As temperaturas de combustão mais elevadas e condições de chama mais vigorosas no recuperador provavelmente contribuem para maiores emissões de EC. Esta conclusão também foi obtida por Chen *et al.* (2007) e Reid *et al.* (2005b), mas para outro tipo de aparelhos de combustão. O teor mais baixo de OC na massa de partículas provenientes da

queima de biomassa no recuperador de calor pode ser devido, pelo menos em parte, ao facto de menos compostos orgânicos voláteis provenientes da biomassa terem condensado, devido à temperatura mais elevada no túnel de diluição (Schmidl *et al.*, 2011). Porém, pode também estar relacionado com o menor conteúdo de compostos gasosos inqueimados no efluente de exaustão, devido às altas temperaturas de combustão (Fernandes *et al.*, 2011).

Da análise da Figura 3.12, é possível observar que o OC tende a seguir uma evolução semelhante à dos gases CO e HCT, nas emissões provenientes da queima de madeira de choupo, tal como acontece na queima de biomassa de carvalho negral. No entanto, como já foi referido anteriormente, na última fase de combustão (fase *smoldering*) a emissão de CO aumenta, enquanto as emissões de HCT e OC tendem a decrescer. Da totalidade dos ensaios efetuados em cada sistema de combustão, apenas se encontra representado o comportamento dos ensaios de combustão analisados na secção 3.1.2, assegurando-se que as tendências gerais dos outros ensaios são similares.

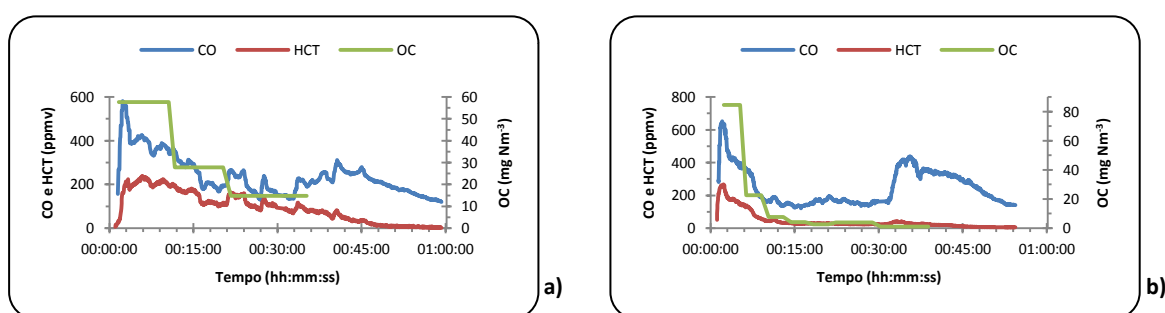


Figura 3.12 – Evolução das concentrações de CO, HCT e OC durante a combustão de um lote de madeira de choupo: a) na lareira e b) no recuperador de calor.

3.3.3. COMBUSTÃO DE MADEIRA DE FAIA

Na Figura 3.13 apresenta-se a evolução do comportamento de PM_{2.5}, TC, OC e EC nos vários ensaios de queima de madeira de faia utilizando como sistema de combustão a lareira, sendo considerados os dados da totalidade do ensaio. Este foi uma exceção, porque foram amostrados em média menos filtros mas por muito mais tempo, o que conduziu à obtenção de valores mais fiáveis a partir da análise gravimétrica e carbonácea, uma vez que as quantidades analisadas foram mais elevadas.

Na representação gráfica da Figura 3.13 observa-se que o comportamento das $PM_{2.5}$ ao longo dos ciclos de combustão apresenta uma tendência mais similar ao OC do que ao TC, tal como foi verificado para o caso da madeira de choupo no recuperador de calor.

O OC nos ensaios de combustão de madeira de faia na lareira apresentou uma variação entre 63.0 e 70.8% na constituição da matéria particulada e o EC uma fração entre 5.1 e 13.5%. A matéria orgânica e a matéria carbonosa total representam em média 88.0 e 95.5% da massa de partículas, respetivamente.

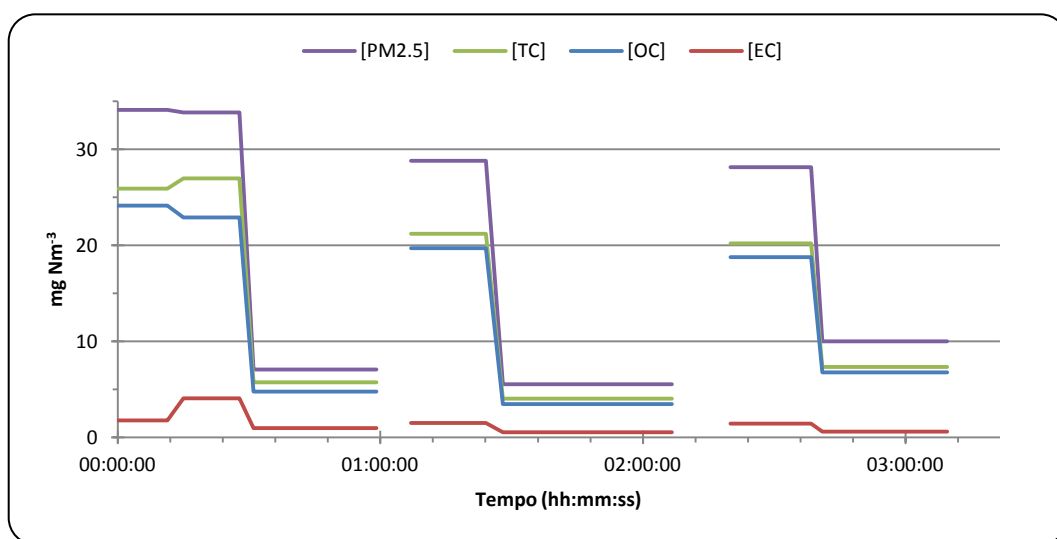


Figura 3.13 – Evolução das concentrações de $PM_{2.5}$, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de madeira faia na lareira.

Nos ensaios de queima de madeira de faia no recuperador surgiram problemas ao nível da concentração de $PM_{2.5}$, uma vez que ao longo de cada ciclo as concentrações de TC tendiam a ser maiores do que as de $PM_{2.5}$. Este erro deverá estar associado a problemas na quantificação da massa de material particulado recolhido. Foi estimado que a balança analítica utilizada apresenta um limite de deteção de 100 μ g por filtro. Deste modo, quando a massa de partículas amostrada apresenta um valor próximo deste, os erros associados à quantificação são bastante significativos, uma vez que está associada à balança uma variabilidade de medição de cerca de ± 50 μ g. Assim sendo, quanto mais baixa for a massa a quantificar, maiores serão os erros associados.

Nas amostras de cada ensaio, onde as concentrações de TC apresentaram valores superiores às $PM_{2.5}$, assumiu-se que a concentração de partículas era igual à concentração de matéria carbonosa total, uma vez que esta representa tendencialmente mais de 95% da massa de

PM_{2.5}. Assim sendo, os resultados obtidos representam apenas uma estimativa das emissões, mas considera-se que o método adotado oferece uma boa representatividade da realidade.

Além do problema anterior, no segundo e terceiro ensaio as concentrações de OC e EC apresentam, em alguns pontos do ciclo de combustão, variações incongruentes (assinaladas com uma seta, →), em particular, por as concentrações de EC serem significativamente superiores às de OC e de não manifestarem um comportamento tendencioso ao longo do ciclo. Este erro, encontra-se associado a problemas na separação das frações de carbono pelo método termo-ótico, não afetando a quantificação do TC. As amostras, onde se verificou ter havido esta má quantificação, foram desprezadas, tanto na análise do conteúdo em OC e EC e respetiva razão OC/EC, como na obtenção dos fatores de emissão.

O OC e o EC estimados nos ensaios de combustão de madeira de faia no recuperador, apresentaram uma variação entre 34.4 e 70.8% e 5.6 e 56.4% na constituição da matéria particulada, respetivamente. A matéria orgânica estimada representou, em média, 75.1 % da massa de partículas.

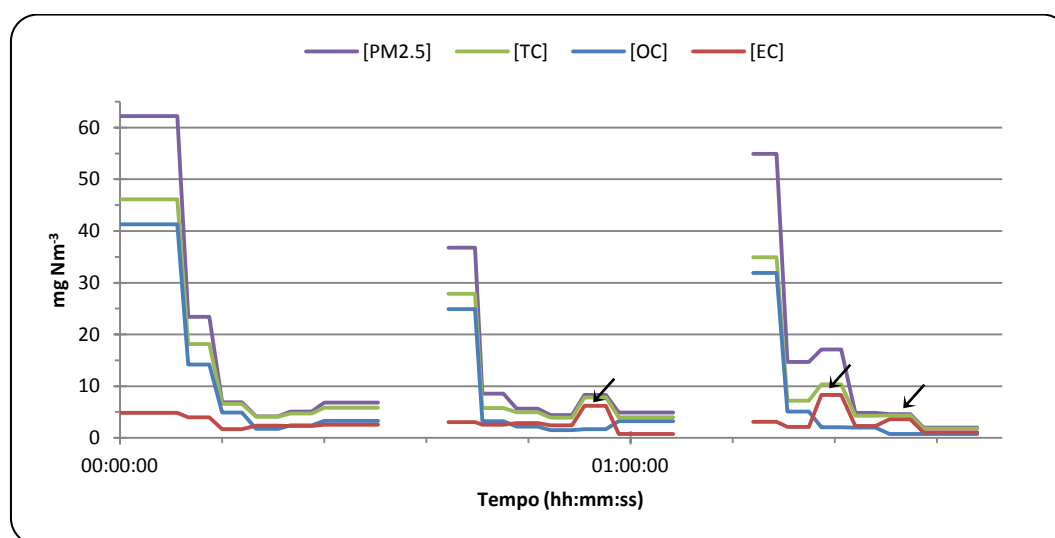


Figura 3.14 – Evolução das concentrações de PM_{2.5}, TC, OC e EC ao longo de três ensaios de queima de madeira de faia no recuperador.

À semelhança do que ocorreu para o caso da queima de choupo, da comparação das emissões resultantes da queima de madeira de faia entre ambos os sistemas de combustão verifica-se que a média dos valores de EC é significativamente superior no recuperador ($15.4 \pm 3.0\%$) comparativamente com a lareira ($7.5 \pm 2.2\%$). Relativamente ao OC, este exibiu um

menor teor na massa de partículas emitidas no recuperador ($57.7 \pm 5.3\%$) do que na lareira ($67.7\% \pm 1.1\%$).

Em conformidade com o que ocorreu na queima de biomassa de carvalho negral e de choupo, o OC tende a seguir, também, uma evolução semelhante ao dos gases CO e HCT, na queima de biomassa de faia, como pode ser visualizado na Figura 3.15. Da totalidade dos ensaios efetuados em cada sistema de combustão, apenas se encontra representado o comportamento dos ensaios de combustão analisados na secção 3.1.3.

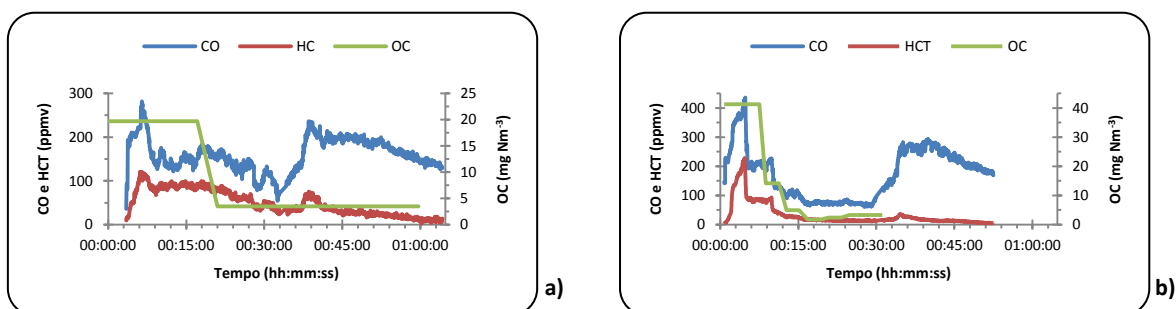


Figura 3.15 – Evolução das concentrações de CO, HCT e OC durante a combustão de um lote de madeira de faia: a) na lareira e b) no recuperador de calor.

Da análise efetuada anteriormente para cada tipo de madeira, em cada sistema de combustão, é possível verificar que o período de maior emissão é coincidente em todos ensaios, revelando que o período inicial tem um efeito semelhante na combustão dos três tipos de madeiras. Ocorre uma emissão inicial de inqueimados mais alta, com duração de poucos minutos, seguindo-se um período de maior temperatura de combustão e maior taxa de consumo de biomassa, com menos emissões.

O OC representou aproximadamente 72% da massa de $PM_{2.5}$, nas emissões provenientes de todas as espécies de biomassa na lareira, o que representa em média $92 \pm 2\%$ do carbono total das $PM_{2.5}$. No recuperador de calor, em média, o OC presente na massa de partículas ($64 \pm 6\%$) e consequentemente no carbono total das $PM_{2.5}$ ($82 \pm 8\%$) representou valores sensivelmente mais baixos. Relativamente ao EC, este representou em média $8 \pm 2\%$ e $18 \pm 8\%$ do carbono total das partículas $PM_{2.5}$ na lareira e no recuperador de calor, respetivamente. Através desta análise global, verifica-se um maior teor de OC nas partículas emitidas na lareira, enquanto que o EC tem maior expressão nas emissões provenientes do recuperador de calor.

3.4. FATORES DE EMISSÃO DE PM_{2.5}, TC, OC E EC

Os fatores de emissão foram calculados a partir do conjunto de amostragens efetuadas em todos os ciclos de combustão, para uma determinada espécie arbórea e sistema de combustão. Os valores de EF, relativos a cada amostra efetuada, são diretamente proporcionais às concentrações apresentadas na secção anterior. Adaptando, deste modo, a mesma tendência de evolução ao longo de cada ciclo, ou seja, apresenta valores mais elevados no início do ciclo e decresce gradualmente após atingir o máximo.

Na Tabela 3.1 encontram-se expostos os EF médios para cada tipo de madeira, em cada sistema de combustão, assim como os valores mínimos e máximos contabilizados.

Na Figura 3.16 estão apresentados os fatores de emissão médios e respetivos desvios-padrão da matéria particulada por espécie arbórea e sistema de combustão. Os fatores de emissão de PM_{2.5} apresentaram valores médios e desvios-padrão mais elevados na lareira, comparativamente com os do recuperador de calor, à exceção da queima de madeira de carvalho negral, que comparando os desvios-padrão, observa-se que os valores são praticamente semelhantes em ambos os sistemas de combustão, apresentando para o recuperador de calor um ligeiro aumento, praticamente desprezável. Este resultado está de acordo com o que se obteve para os fatores médios de CO, como pode ser visualizado na Figura 3.5, o que comprova que a evolução de CO e de PM_{2.5} estão diretamente correlacionadas. Este apeto é referido na literatura, por exemplo, por Ferek *et al.* (1998), que referem que as emissões de todos os produtos de combustão incompleta tendem a ser correlacionáveis.

A queima de madeira de choupo evidenciou fatores de emissão bastante variáveis entre os sistemas de combustão, apresentando o valor mais elevado das três espécies de madeiras ($14.0 \pm 5.1 \text{ g PM}_{2.5} \text{ kg}^{-1} \text{ biomassa em bs}$). Da combustão da madeira de carvalho foram obtidos valores bastante próximos entre os sistemas de combustão, rondando os $13 \text{ g PM}_{2.5} \text{ kg}^{-1} \text{ biomassa em bs}$. A madeira de faia apresentou os valores de EF mais baixos em ambos os sistemas de combustão (2.8 ± 0.7 e $5.8 \pm 1.3 \text{ g PM}_{2.5} \text{ kg}^{-1} \text{ biomassa em bs}$, para o recuperador de calor e a lareira, respetivamente).

Em média, as emissões de PM_{2.5} são maiores na lareira, o que está diretamente relacionado com o facto de neste tipo de equipamento a temperatura na câmara de combustão ser

menor, comparando com o recuperador de calor. As temperaturas baixas resultam em taxas de conversão (oxidação) de biomassa (produtos sólidos e pirolisados) menores, dando origem a emissões elevadas de compostos químicos inqueimados (Gonçalves *et al.*, 2011). Deste modo, os fatores de emissão de partículas finas dependem de diversos fatores distintos, incluindo as propriedades do combustível, as condições de combustão e as características do sistema de combustão.

A partir dos fatores de emissão para cada tipo de madeira, em cada sistema de combustão, calcularam-se as médias globais da totalidade dos ensaios de queima referentes a cada sistema. As médias globais de $PM_{2.5}$ apresentaram valores de 11.2 ± 5.1 e 6.8 ± 5.3 g $PM_{2.5}$ kg^{-1} biomassa em bs, para a lareira e recuperador de calor, respetivamente.

Têm sido expostos na literatura vários valores de fatores de emissão de partículas provenientes da combustão de biomassa, em sistemas de combustão domésticos, que variam de algumas centenas de $mg\ kg^{-1}$ a valores superiores a $60\ g\ kg^{-1}$ (bs) (Kowalczyk *et al.*, 1981). Na secção 3.4.2 encontram-se comparações entre os valores dos fatores de emissão obtidos neste trabalho com outros presentes na literatura.

Tal como referido na literatura, os fatores de emissão de partículas provenientes da combustão de biomassa em ambiente residencial podem apresentar uma grande variabilidade, devido às características do combustível, ao tipo de aparelho de combustão, às condições de combustão, às técnicas de diluição e aos procedimentos de amostragem (Fine *et al.*, 2004; Kowalczyk *et al.*, 1981; Lipsky e Robinson, 2006; Wardoyo *et al.*, 2006).

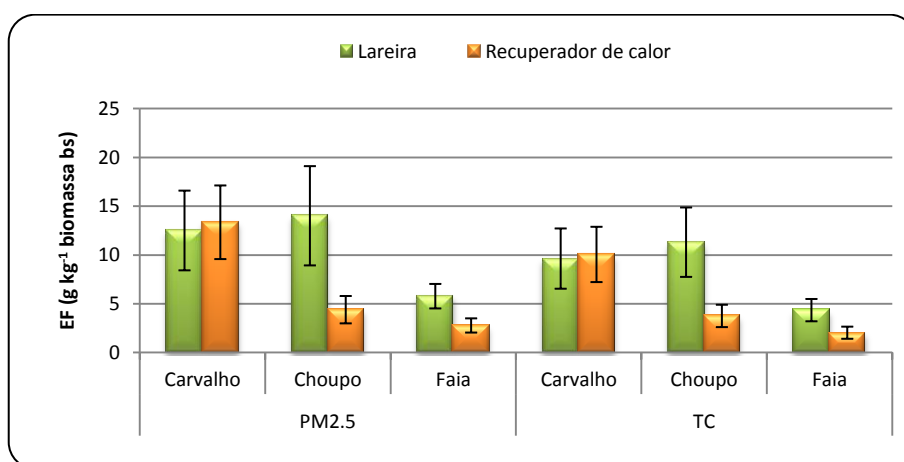


Figura 3.16 – Fatores de emissão médios de $PM_{2.5}$ e TC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão.

Com base no tempo necessário para o consumo de cada lote de madeira, calculou-se a taxa de combustão da biomassa (em base seca) para ambos os sistemas de combustão. Esta taxa de combustão é um índice que representa a massa de combustível, neste caso de biomassa, queimada por unidade de tempo. A influência deste parâmetro sobre o fator de emissão de partículas encontra-se apresentada na Figura 3.17. Da totalidade dos ensaios efetuados em cada sistema de combustão para um determinado tipo de madeira, apenas serão analisados os dados e focado o comportamento do conjunto de ciclos de combustão referentes à queima de madeira de carvalho negral na lareira e no recuperador de calor, assegurando-se que para as outras espécies arbóreas as tendências gerais são semelhantes. Nos gráficos da Figura 3.17, assumiu-se que a “etapa inicial” corresponde à fase de ignição (*ignition*), enquanto que as “restantes etapas” referem-se à fase de combustão com chama (*flaming*) e à fase de combustão com ausência de chama (*smoldering*). A diferenciação destas duas últimas fases não foi realizada uma vez que não fazia parte do âmbito deste trabalho a separação das emissões pelas fases de combustão.

Através da visualização da Figura 3.17 observa-se que, para ambos os sistemas de combustão, na “etapa inicial” de combustão, existe uma correlação inversa entre o fator de emissão de partículas e a taxa de combustão de biomassa. A fase *ignition* é conhecida como o estágio de partida da combustão e caracteriza-se pela secagem da biomassa com o aumento da temperatura e a parte inicial da pirólise do combustível. Nesta fase ocorre a libertação dos compostos mais voláteis da madeira e as condições de combustão são desfavoráveis, levando a que o fator de emissão de partículas seja elevado e que a taxa de combustão de biomassa seja baixa. Tem sido referido que a maioria da massa de partículas finas emitida a partir de sistemas de combustão ocorre na fase inicial (Hueglin *et al.*, 1997), e os resultados obtidos neste trabalho sustentam exatamente esse aspeto. À medida que evolui o processo de combustão, a temperatura na câmara de combustão vai aumentando e consequentemente a taxa de conversão da biomassa também aumenta, o que promove uma menor emissão de partículas (combustão mais completa). Na “etapa inicial”, no recuperador de calor obteve-se taxas de combustão num intervalo mais amplo ($0.22 - 0.72 \text{ g s}^{-1}$), enquanto que na lareira observou-se o oposto ($0.36 - 0.71 \text{ g s}^{-1}$). Atingiu-se, nesta etapa, no recuperador uma maior taxa de combustão. Este fenómeno pode estar relacionado com o facto de quando se coloca

o lote de biomassa neste equipamento a temperatura inicial na câmara de combustão ser superior à encontrada na lareira e por serem atingidas temperaturas mais elevadas.

Para as “restantes etapas” não é possível apresentar uma descrição da correlação entre a taxa de combustão de biomassa e o fator de emissão de partículas, uma vez que era imprescindível a separação de ambas as fases de combustão. Mas, é possível visualizar que na lareira obtiveram-se taxas de combustão num intervalo mais amplo para as “restantes etapas” ($0.22 - 0.76 \text{ g s}^{-1}$), comparativamente com as observadas no recuperador de calor ($0.56 - 0.73 \text{ g s}^{-1}$). No entanto, como já foi referido por diversos autores (e.g. Gonçalves (2011)), a fase *flaming* é a etapa mais eficiente da combustão, produzindo-se uma baixa quantidade de partículas por unidade de combustível consumido. Além disso, sabe-se que na fase final da queima quando a taxa de consumo diminui, a emissão de partículas é praticamente desprezável. Este aspeto é mais evidente para o caso do recuperador de calor (Figura 3.17 b), uma vez que na lareira o maior volume de ar admitido na câmara de combustão conduz a que o efluente gasoso seja escoado a uma maior velocidade superficial, favorecendo o transporte de cinza que se encontra na grelha.

A nível global, do conjunto de ciclos de combustão referentes à queima de madeira de carvalho negral, obtiveram-se taxas de combustão mais elevadas para a lareira (0.76 g s^{-1}) do que para o recuperador (0.73 g s^{-1}). Isto pode estar relacionado com o facto de na lareira operar-se a níveis elevados de excesso de ar, devido ao não controlo da quantidade de ar admitida na câmara de combustão (Fernandes *et al.*, 2011).

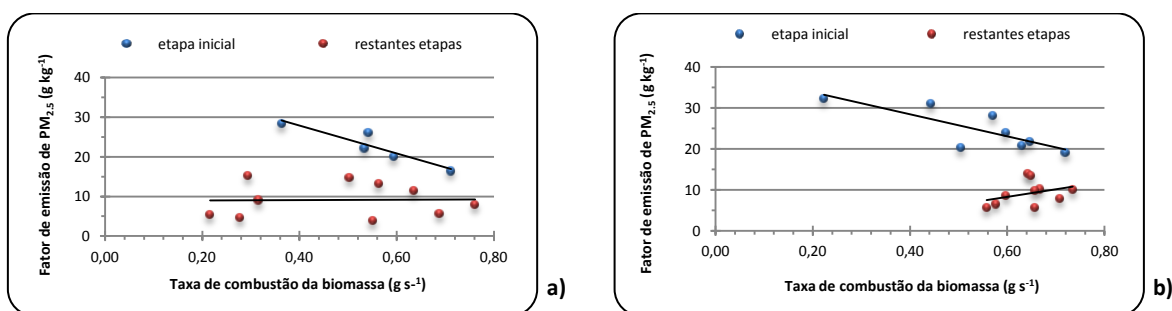


Figura 3.17 – Evolução do fator de emissão de $\text{PM}_{2.5}$ com a taxa de combustão de madeira de carvalho negral: a) na lareira e b) no recuperador de calor.

O carbono total, como pode ser observado na Figura 3.16, é o principal constituinte da matéria particulada emitida pela combustão da madeira das três espécies arbóreas em ambos os sistemas de combustão, representando em média entre 73 e 85% da massa total de

partículas. O maior fator de emissão de TC é correspondente à queima de choupo na lareira ($11.3 \pm 3.6 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs) e o menor é relativo à faia no recuperador ($2.0 \pm 0.6 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs), seguindo, deste modo, a mesma tendência que a emissão de partículas, como era previsível. Relativamente ao TC, obtiveram-se médias globais de 8.8 ± 4.0 e $5.3 \pm 4.0 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs, para a lareira e recuperador de calor, respetivamente.

Ao ter em atenção os desvios-padrão representados na Figura 3.16 para as $\text{PM}_{2.5}$ e o TC, verifica-se que existe uma maior variabilidade dos valores na lareira, o que poderá estar relacionado com o facto deste sistema de combustão sofrer maior influência das condições exteriores.

A maior quantidade de OC foi emitida na queima de choupo na lareira ($10.5 \pm 3.4 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs) e a mais baixa pela combustão de faia no recuperador de calor ($1.6 \pm 0.5 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs). As médias globais de OC apresentaram valores de 4.5 ± 3.8 e $8.2 \pm 3.8 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs para o recuperador de calor e a lareira, respetivamente. Deste modo, em geral, as maiores emissões de OC são provenientes da queima de madeira na lareira (Figura 3.18).

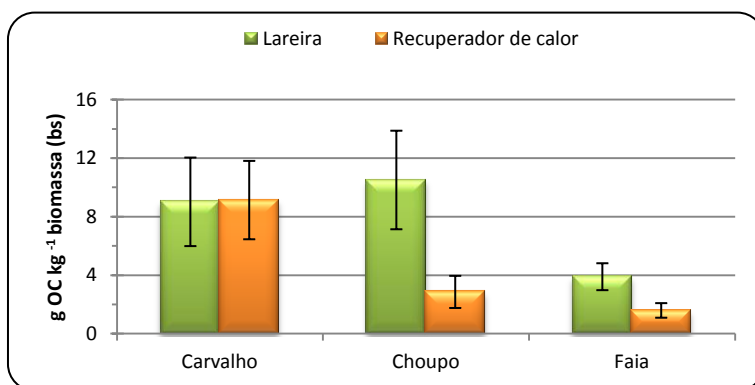


Figura 3.18 – Fatores de emissão médios de OC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão

Relativamente aos fatores de emissão de EC, da combustão de madeira de carvalho resultou o maior fator de emissão ($0.9 \pm 0.2 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs), e o menor obteve-se com a madeira de faia ($0.4 \pm 0.1 \text{ g kg}^{-1}$ biomassa em bs), ambos no recuperador de calor. Esta conclusão é evidenciada através da observação dos desvios-padrão (Figura 3.19). A nível estatístico verifica-se que, da queima de madeira de choupo e faia na lareira, existe uma maior variabilidade de valores, apresentando, deste modo, maiores fatores de emissão de EC, comparativamente com o recuperador de calor.

Relativamente às médias globais do EC, estas foram de 0.6 ± 0.2 e 0.7 ± 0.3 g kg⁻¹ biomassa em bs, para a lareira e recuperador de calor, respetivamente, o que significa que, em geral, as emissões de EC são maiores quando se queima madeira no recuperador de calor.

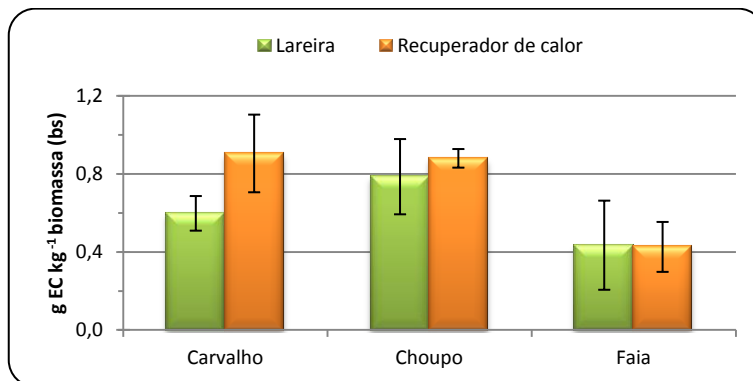


Figura 3.19 – Fatores de emissão médios de EC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão

O rácio de OC/EC (m/m) pode ser útil para distinguir as fontes de carbono. Os rácios mais baixos são característicos das emissões de combustíveis fósseis, enquanto que os mais elevados são geralmente típicos de queima de biomassa.

Os rácios de OC/EC foram significativamente maiores na lareira, comparativamente com os obtidos no recuperador de calor (Figura 3.20). Este aspeto pode estar relacionado com as temperaturas de combustão mais elevadas e com as condições de combustão mais favoráveis no recuperador de calor, que podem conduzir à formação de mais partículas de fuligem (material carbonoso primário), aumentando as emissões de EC (Chen *et al.*, 2007). O maior rácio de OC/EC resultou da combustão de madeira de carvalho, enquanto que o menor foi referente à madeira de choupo, apresentando valores de 15.1 ± 4.1 e 3.3 ± 1.1 , respetivamente. Em termos do rácio OC/EC, as médias globais apresentaram valores de 13.2 ± 3.4 e 6.1 ± 3.5 , para a lareira e recuperador de calor, respetivamente.

Os maiores rácios OC/EC têm sido referidos para a combustão a baixa temperatura em lareiras, confirmando que o material particulado a partir destes aparelhos são dominados por OC (Bølling *et al.*, 2009), enquanto que as maiores frações mássicas de EC nas partículas do fumo resultante da combustão de biomassa lenhosa são provenientes de unidades modernas, mais eficientes e de pequena escala, que contribuem para diminuição das razões OC/EC, aproximando-se das encontradas nas emissões rodoviárias (Gonçalves *et al.*, 2011).

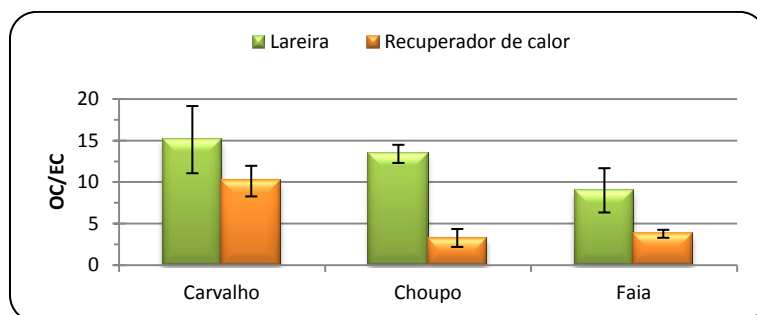


Figura 3.20 – Razões de OC/EC, para cada tipo de madeira e sistema de combustão.

3.4.1. SÍNTESE DOS FATORES DE EMISSÃO DE $PM_{2.5}$, TC, OC E EC

Na Tabela 3.1 encontra-se uma síntese dos fatores de emissão determinados a nível da constituição do aerossol carbonoso, bem como os rácios de OC/EC, por espécie arbórea e sistema de combustão.

Tendo em consideração os teores de humidade de cada espécie arbórea, apresentados na Tabela 2.1, calcularam-se os fatores de emissão por kg de biomassa em base seca. Deste modo, os EF são apresentados por kg de biomassa em base tal e qual e em base seca, e em ambas as situações indica-se a média e o respetivo desvio padrão, bem como o mínimo e o máximo obtidos ao longo dos ciclos de combustão, referentes a uma determinada espécie arbórea e sistema de combustão.

Mediante a Tabela 3.1, é possível observar que os fatores de emissão na lareira são mais elevados para qualquer espécie arbórea, comparativamente com o recuperador de calor, à exceção dos fatores de emissão de $PM_{2.5}$ e EC na queima de carvalho negral. Esta conclusão é tirada tendo em consideração não só os valores médios mas também os desvios-padrão. Os resultados obtidos ao longo de cada ciclo de combustão apresentam, geralmente, uma maior variabilidade na lareira, evidenciando que este sistema de combustão é fortemente influenciado pelas condições ambientais que o rodeiam. Relativamente aos rácios OC/EC, verifica-se, que os valores mais elevados são respeitantes à combustão em lareira, apresentando também uma variação mais acentuada em cada ensaio de queima.

A lareira opera com níveis elevados de excesso de ar, o que por sua vez é ditado pela quantidade incontrolada de ar admitido na câmara de combustão. Quando comparada com o recuperador de calor, isso causa condições desiguais na câmara (taxas de combustão, temperaturas, etc.) e, portanto, diferentes emissões (Alves *et al.*, 2011a).

Tabela 3.1 – Síntese dos fatores de emissão de PM_{2,5}, TC, OC e EC e dos rácios de OC/EC, por espécie arbórea e sistema de combustão.

				Carvalho negral (<i>Quercus pyrenaica</i>)				Choupo negro (<i>Populus nigra</i>)				Faia ^(a) (<i>Fagus sylvatica</i>)			
				média ± σ	min - máx	média ± σ	min - máx	média ± σ	min - máx						
Lareira	Fatores de emissão	g kg ⁻¹ de biomassa em btq	PM _{2,5}	11.56 ± 3.78	3.52 - 26.26	13.22 ± 4.80	5.33 - 34.91	5.13 ± 1.12	2.80 - 6.43						
			TC	8.90 ± 2.86	2.54 - 20.29	10.67 ± 3.36	4.10 - 24.77	3.86 ± 1.02	2.04 - 5.35						
			OC	8.35 ± 2.80	2.11 - 19.37	9.93 ± 3.18	3.55 - 23.21	3.47 ± 0.82	1.77 - 4.55						
			EC	0.55 ± 0.08	0.33 - 0.92	0.74 ± 0.18	0.47 - 1.60	0.39 ± 0.20	0.23 - 0.81						
		g kg ⁻¹ de biomassa em bs	PM _{2,5}	12.50 ± 4.08	3.80 - 28.39	14.01 ± 5.09	5.64 - 36.98	5.77 ± 1.26	3.15 - 7.22						
			TC	9.62 ± 3.09	2.75 - 21.94	11.30 ± 3.56	4.35 - 26.24	4.34 ± 1.14	2.29 - 6.01						
			OC	9.02 ± 3.03	2.29 - 20.95	10.51 ± 3.37	3.76 - 24.58	3.90 ± 0.92	1.98 - 5.11						
			EC	0.60 ± 0.09	0.36 - 0.99	0.79 ± 0.19	0.50 - 1.69	0.43 ± 0.23	0.25 - 0.91						
	OC/EC			15.11 ± 4.05	4.28 - 24.51	13.39 ± 1.09	5.87 - 24.88	9.00 ± 2.67	5.00 - 13.71						
Recuperador de calor	Fatores de emissão	(g kg ⁻¹ de biomassa em btq)	PM _{2,5}	12.05 ± 3.41	5.01 - 27.98	4.09 ± 1.31	0.86 - 22.80	2.55 ± 0.67	0.57 - 13.07						
			TC	9.07 ± 2.56	3.82 - 23.07	3.50 ± 1.07	0.75 - 19.93	1.86 ± 0.57	0.51 - 9.69						
			OC	8.25 ± 2.42	3.27 - 20.25	2.67 ± 1.03	0.37 - 17.29	1.47 ± 0.46	0.19 - 8.67						
			EC	0.82 ± 0.18	0.36 - 3.02	0.82 ± 0.04	0.26 - 2.64	0.39 ± 0.12	0.21 - 1.01						
		(g kg ⁻¹ de biomassa em bs)	PM _{2,5}	13.34 ± 3.77	5.54 - 30.98	4.38 ± 1.40	0.92 - 24.41	2.77 ± 0.73	0.62 - 14.20						
			TC	10.05 ± 2.83	4.23 - 25.55	3.74 ± 1.15	0.80 - 21.34	2.02 ± 0.62	0.55 - 10.52						
			OC	9.14 ± 2.68	3.62 - 22.43	2.86 ± 1.10	0.40 - 18.52	1.60 ± 0.50	0.21 - 9.42						
			EC	0.90 ± 0.20	0.40 - 3.34	0.88 ± 0.05	0.28 - 2.83	0.43 ± 0.13	0.23 - 1.10						
	OC/EC			10.11 ± 1.85	4.45 - 19.02	3.26 ± 1.08	0.71 - 7.17	3.76 ± 0.48	0.62 - 10.33						

^(a) Os fatores de emissão e os rácios OC/EC apresentados para a madeira de faia no recuperador de calor são valores estimados.

3.4.2. COMPARAÇÃO COM VALORES DA LITERATURA

Na Tabela 3.2 encontram-se os valores dos fatores de emissão médios de partículas obtidos neste estudo e alguns dos referidos na literatura. Através da análise da tabela, observa-se que as lareiras são responsáveis por maiores fatores de emissão de partículas, seguidas pelos fogões convencionais (e.g. os recuperadores de calor), enquanto os fogões modernos (e.g. os recuperadores de calor de alta eficiência e os fogões catalíticos e não catalíticos) representam uma menor contribuição na emissão de partículas, provenientes da combustão de biomassa, para o meio ambiente. Estes resultados estão de acordo com o estudo realizado por McDonald *et al.* (2000). Através da sua investigação, constatou-se que o tipo de dispositivo de combustão que é utilizado tem bastante influência na emissão de poluentes, sendo os dispositivos modernos de combustão, normalmente, associados a menores emissões (Ezzati *et al.*, 2000; Johansson *et al.*, 2003; Johansson *et al.*, 2004).

É de notar que na Tabela 3.2 são apresentados fatores de emissão tanto referentes a $PM_{2.5}$ como a PM_{10} . O facto de comparar fatores de emissão de $PM_{2.5}$ com PM_{10} não torna as comparações inválidas, uma vez que as distribuições mássicas de tamanho das emissões provenientes de combustão madeira residencial indicam que mais de 80% da massa é representada por partículas finas (Tissari *et al.*, 2008a).

As frações mássicas de OC e EC nas partículas emitidas pela combustão de madeira obtidas neste estudo bem como noutros trabalhos constantes na literatura da especialidade, encontram-se resumidas na Tabela 3.3.

A combustão de biomassa em fogões modernos produz partículas com um conteúdo baixo em OC e alto em EC. Esta fração mássica de EC na matéria particulada emitida pode ser explicada pela sua eficiência de combustão, uma vez que as melhores condições de combustão (e.g. temperaturas mais elevadas), contribuem para a emissão de maior quantidade de EC (Chen *et al.*, 2007). As emissões provenientes de lareiras são opostas às emitidas por fogões modernos, apresentando um maior teor de OC e menor de EC na massa de partículas. Os rácios OC/EC são característicos das condições de combustão, apresentando valores mais elevados nas lareiras e mais baixos nos fogões modernos.

De acordo com a análise efetuada, observa-se que há uma grande variabilidade dos fatores de emissão de partículas e das frações mássicas de OC e EC na matéria particulada, entre os valores referidos na literatura. Algumas das razões que podem contribuir para esta variabilidade são: i) o tipo de espécie arbórea, ii) as propriedades químicas e físicas da biomassa, iii) as características do equipamento de combustão, iv) as condições de operação (e.g. as técnicas de diluição), v) as condições de combustão, vi) as técnicas de amostragem e vii) as metodologias utilizadas na análise do carbono, uma vez que várias comparações inter-laboratoriais demonstraram que a divisão absoluta do OC/EC ainda não se encontra resolvida (e.g. Fine *et al.* (2004); Lipsky e Robinson (2006); Reisinger *et al.* (2008); Schmid *et al.* (2001); Wardoyo *et al.* (2006)). Deste modo, as comparações a nível numérico dos fatores de emissão não têm interesse científico, já que cada caso de queima é distinto dos outros, devido às condicionantes apontadas anteriormente. Porém, é extremamente importante a nível ambiental comparar os diferentes tipos de sistemas de combustão, tendo por base as emissões médias que proporcionam, de modo a conhecer os sistemas com melhor eficiência de combustão.

Tabela 3.2 – Comparação entre os fatores de emissão de partículas deste estudo com os da literatura.

Tipo de biomassa	Sistema de combustão	Fatores de emissão (g kg ⁻¹ biomassa) ^(a)		Referências
		PM _{2.5}	PM ₁₀	
Madeira (<i>Pinus ponderosa</i> , <i>Pinus edulis</i> , angiospérmicas, vários <i>Quercus</i>) e briquetes	Fogão	2.3-7.2 (bs)		McDonald <i>et al.</i> (2000)
	Lareira	2.9-9.0 (bs)		
Madeira (<i>Acacia nilotica</i>) e briquetes	Fogão melhorado		0.9-3.2 (bs)	Venkataraman e Rao (2001)
	Fogão tradicional indiano		2.8-4.8 (bs)	
Espécies arbóreas comuns nos EUA (<i>Acer rubrum</i> , <i>Pinus taeda</i> , <i>Pseudotsuga menziesii</i> , <i>Quercus alba</i> , <i>Acer saccharum</i>)	Fogão catalítico	1.2-2.2 (btq)		Fine <i>et al.</i> (2004)
	Fogão não catalítico	0.9-3.4 (btq)		
	Lareira	3.3-6.8 (btq)		
Espécies arbóreas australianas (<i>Corymbia citriodora</i> , <i>Eucalyptus tereticornis</i> , <i>Eucalyptus intermedia</i> , <i>Eucalyptus crebra</i> e <i>Eucalyptus umbra</i>)	Fogão comercial modificado	0.1-0.2 (btq) ^(b)		Wardoyo <i>et al.</i> (2006)
		0.1-0.5 (btq) ^(c)		
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i> , <i>Acacia longifolia</i> , <i>Quercus faginea</i> , <i>Olea europea</i> , <i>Quercus ilex rotundifolia</i>) e briquetes	Recuperador de calor	4.2-16.3 (bs)		Alves <i>et al.</i> (2011a)
	Lareira	9.9-20.2 (bs)		
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i> , <i>Acacia longifolia</i> , <i>Quercus faginea</i> , <i>Olea europea</i> , <i>Quercus ilex rotundifolia</i>) e briquetes	Recuperador de calor	1.7-16.0 (bs)		Gonçalves <i>et al.</i> (2011)
	Lareira	0.8-21.7 (bs)		
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i> , <i>Acacia longifolia</i>)	Recuperador de calor de alta eficiência		1.1-2.9 (bs)	Fernandes <i>et al.</i> (2011)
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i> , <i>Acacia longifolia</i> , <i>Quercus faginea</i> , <i>Olea europea</i> , <i>Quercus ilex rotundifolia</i>) e briquetes	Recuperador de calor	5.2-12.8 (bs)		
	Lareira	6.9-20.1 (bs)		
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus oak</i>)	Recuperador de calor		1.0-7.0 (bs)	Calvo <i>et al.</i> (2011d)
	Lareira		15.0-20.0 (bs)	
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i>)	Recuperador de calor		4.4-7.7 (bs)	Duarte (2011)
	Lareira		17.5-23.2 (bs)	
Madeira nativa de Espanha (<i>Quercus pyrenaica</i> , <i>Fagus sylvatica</i> , <i>Populus nigra</i>)	Recuperador de calor	2.6-12.0 (btq)		Presente estudo
		2.8-13.3 (bs)		
	Lareira	5.1-13.2 (btq)		
		5.8-14.0 (bs)		

^(a) Os fatores de emissão são apresentados com o mínimo e máximo médio.^(b) Condições de queima rápidas.^(c) Condições de queima lentas.

Tabela 3.3 – Comparação entre as frações mássicas de carbono orgânico e elementar e os rácios OC/EC deste estudo com os da literatura.

Tipo de biomassa	Sistema de combustão	Percentagens mássicas (%) ^(a)		Rácios OC/EC ^(a)	Referências
		OC/PM	EC/PM		
Espécies arbóreas comuns nos EUA (<i>Acer rubrum</i> , <i>Pinus taeda</i> , <i>Pseudotsuga menziesii</i> , <i>Quercus alba</i> , <i>Acer saccharum</i>)	Fogão catalítico	55-65	10-22	3-5	Fine <i>et al.</i> (2004)
	Fogão não catalítico	44-78	3-23	3-17	
Espécies arbóreas alpinas (<i>Picea abies</i> , <i>Fagus sylvatica</i> , <i>Larix decidua</i> e <i>Quercus robur</i>)	Fogão típico da Áustria (<i>Tiled stove</i>)	49-56	10-21	3-6	Schmidl <i>et al.</i> (2008)
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i> , <i>Acacia longifolia</i> , <i>Quercus faginea</i> , <i>Olea europea</i> , <i>Quercus ilex rotundifolia</i>)	Recuperador de calor	45-54	2-8	Alves <i>et al.</i> (2011a)	
	Lareira	39-53	2-8		
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i> , <i>Acacia longifolia</i>)	Recuperador de calor de alta eficiência	20-43	11-37	1-4	Fernandes <i>et al.</i> (2011)
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i> , <i>Acacia longifolia</i> , <i>Quercus faginea</i> , <i>Olea europea</i> , <i>Quercus ilex rotundifolia</i>)	Recuperador de calor	39-55	3-12	5-19	
	Lareira	40-52	2-12	5-24	
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus oak</i>)	Recuperador de calor	50 ^(b)	11-29	Calvo <i>et al.</i> (2011d)	
	Lareira	60 ^(b)	2-10		
Madeiras portuguesas (<i>Pinus pinaster</i> , <i>Eucalyptus globulus</i> , <i>Quercus suber</i>)	Recuperador de calor	44-55	8-33	1-7	Duarte (2011)
	Lareira	58-61	2-11	6-30	
Madeira nativa de Espanha (<i>Quercus pyrenaica</i> , <i>Populus nigra</i> , <i>Fagus sylvatica</i>)	Recuperador de Calor	58-69	7-20	3-10	Presente estudo
	Lareira	68-75	5-8	9-15	

^(a) As percentagens mássicas e os rácios OC/EC são apresentados com o mínimo e máximo médio.

^(b) Valor médio.

3.5. LIMITAÇÕES E PRESSUPOSTOS DO SISTEMA TERMO-ÓTICO

A análise carbonácea de todas as amostras foi realizada com a mesma metodologia analítica termo-ótica, que obteve um bom desempenho em testes de intercomparação da separação do OC e EC (Pio *et al.*, 2010). Portanto, a variabilidade dentro dos resultados observados foi minimamente influenciada por efeitos analíticos.

O sistema termo-ótico possui limitações na separação do EC em amostras brancas ou demasiadas escuras. As brancas correspondem a amostragens que possuem uma quantidade insignificante de compostos carbonosos, situando-se abaixo do limite de detecção, enquanto que as escuras são precisamente o inverso, são constituídas por bastante material carbonoso e por isso apresentam um conteúdo que se encontra acima do limite de detecção do método. Ambos os problemas encontram-se relacionados com a capacidade de resposta do sinal laser, uma vez que no primeiro caso o laser apresenta um ruído bastante pronunciado e no segundo caso o feixe de luz, na fase inicial da análise, não consegue ser transmitido através do filtro, e assim não chega ao detetor. Deste modo, a limitação ocorre ao nível ótico, mais precisamente, na correção do fenómeno de pirólise, ou seja, na separação do carbono elementar do carbono orgânico pirolisado, que favorece uma subestimativa da quantidade de OC, não sendo afetado o conteúdo em TC.

O EC é o composto mais influenciado nas técnicas de análise, principalmente em amostragens realizadas em queimas de biomassa, em que geralmente o teor de EC é significativamente inferior ao do OC, levando a que o EC apresente maior variabilidade entre amostras iguais, e assim um erro relativo maior. Não ocorrendo, neste caso, alterações significativas ao nível do OC, uma vez que está presente em maiores quantidades. O TC não é influenciável, apresentando uma boa resposta na sua análise pelo método-termo-ótico.

Durante as análises carbonáceas efetuadas ao longo do trabalho experimental, apenas houve problemas de análise abaixo do limite de detecção, que foram referentes às amostragens realizadas ao ar de laboratório, as chamadas amostras de fundo, e às últimas amostras efetuadas em cada ciclo de combustão, sendo estas desprezadas durante a interpretação dos resultados, como já foi referido anteriormente.

O analisador de CO₂ apenas consegue medir a concentração até à escala máxima de 3000 ppm, pelo que para amostras que apresentavam concentrações acima deste valor, analisaram-se separadamente os dois círculos de 9 mm de diâmetro retirados do filtro

amostrado, somando-se, posteriormente, os resultados de cada análise, em termos de TC, OC e EC.

Relativamente à medição da concentração de CO_2 , esta só é obtida 10 segundos depois de ocorrer a deteção do feixe de luz. Existindo, deste modo, um desfasamento temporal na análise. No entanto, nos cálculos esse aspeto foi tido em conta, sendo efetuadas as devidas correções.

As análises das amostras envolvidas no trabalho experimental do presente estudo foram realizadas em condições ambientais semelhantes, mas reconhece-se que a temperatura exterior influencia o analisador termo-ótico ao nível do primeiro forno de aquecimento. No Verão, quando a temperatura no laboratório onde decorre a análise é característica da época, o sistema de ventilação do forno 1 não proporciona a este uma temperatura inferior a cerca de 40 °C. A colocação de uma amostra no analisador com estas condições favorece a perda de alguns dos compostos orgânicos mais voláteis antes de se iniciar a análise, causando uma subestimativa do OC presente na amostra.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o presente estudo permitiram a concretização dos principais objetivos previstos. Os esforços da investigação foram direcionados para a colheita de aerossóis carbonosos provenientes da combustão de biomassa em sistemas de combustão e a determinação qualitativa e quantitativa dos seus constituintes, nomeadamente os conteúdos em carbono orgânico e elementar.

O estudo levado a cabo representa um importante contributo para o conhecimento das emissões de aerossóis e gases resultantes da queima de madeira de espécies arbóreas típicas em Espanha, em sistemas de combustão domésticos. Assim, este trabalho representa um significativo avanço para uma melhor caracterização dos perfis de emissão, o que permitirá refinar os inventários de emissões.

Foram testados dois tipos de aparelhos de combustão residencial: a lareira e o recuperador de calor, sendo queimada, em ambos, madeira de três espécies arbóreas típicas em Espanha. Foi realizada uma determinação qualitativa e quantitativa dos constituintes do gás de exaustão (CO, CO₂ e HCT) e do aerossol carbonoso (OC e EC). As condições de combustão destes dois sistemas de combustão também foram caracterizadas, distinguindo-se a taxa de consumo de combustível, o caudal de ar de combustão que entra na câmara e as temperaturas do gás de exaustão na câmara de combustão e à saída da chaminé. As principais diferenças das condições de combustão entre a lareira e o recuperador de calor incluem: i) temperaturas mais baixas dos gases de exaustão na lareira, ii) maiores caudais de ar de combustão na lareira, e iii) geralmente maiores taxas de consumo de biomassa no recuperador de calor.

O objetivo de obter os perfis de emissão oriundos da queima de madeira de espécies arbóreas vulgarmente utilizadas em Espanha para aquecimento doméstico foi alcançado, tendo-se obtido valores característicos para o carvalho negral, o choupo e a faia.

Foram assinaladas diferenças importantes entre as emissões provenientes dos dois aparelhos de combustão utilizados. Em geral, foram obtidas emissões de CO₂, CO, HCT, OC, EC e PM_{2.5} mais elevadas na lareira, comparativamente com as obtidas no recuperador de calor. Estas emissões variaram significativamente entre as diferentes fases de combustão de um lote de biomassa. A etapa inicial de combustão foi crítica, porque a desvolatilização rápida da

madeira originou quantidades relativamente elevadas de CO e HCT, numa escala de tempo curta, e estes compostos não foram oxidados, apesar da disponibilidade de O₂. Este fenómeno pode ter estado relacionado com as temperaturas relativamente baixas e tempo de residência insuficiente dos gases na câmara de combustão, associados à mistura deficiente do gás. Durante a fase final de combustão também foi observada uma concentração significativa de CO no efluente de exaustão, fase em que a chama não é visível e, principalmente, ocorre a queima do resíduo carbonoso.

A massa de partículas finas emitida foi composta principalmente por carbono orgânico e o segundo maior componente foi o carbono elementar. A quantidade de OC na massa das PM_{2.5} foi maior nas emissões provenientes da queima de madeira na lareira, enquanto o oposto foi observado para o EC. Este facto, por sua vez, repercutiu-se no rácio OC/EC. O teor mais baixo de OC na massa de partículas provenientes da queima de biomassa no recuperador de calor pode ter sido devido, pelo menos em parte, ao facto de menos compostos orgânicos voláteis provenientes da biomassa terem condensado, devido à temperatura mais elevada no túnel de diluição. Porém, pode também ter estado relacionado com o menor conteúdo de compostos gasosos inqueimados no efluente de exaustão, devido às altas temperaturas de combustão. A maior fração de massa de EC nas partículas emitidas pelo recuperador pode ser explicada pela sua melhor eficiência de combustão. As temperaturas de combustão mais elevadas e condições de chama mais vigorosas no recuperador provavelmente contribuíram para maiores emissões de EC.

Além de diferenças de temperaturas de combustão e tipos de biomassa, a variabilidade nos perfis de emissão pode ser devida a vários fatores, incluindo diferenças na disposição, configuração, composição (e.g. teor de humidade) e dimensões do combustível, do tipo de sistema de combustão, das condições de combustão, do arejamento, das condições de operação e das técnicas de amostragem. Estudos futuros necessitarão de um controlo mais rigoroso dessas variáveis.

A comparação das emissões obtidas neste estudo com dados da literatura mostrou diferenças significativas entre os vários tipos de equipamentos de combustão, especialmente entre os aparelhos convencionais, tais como a lareira e o recuperador de calor, e os fogões modernos com maior eficiência de combustão. Reconhece-se que são necessárias melhorias nos aparelhos convencionais, de forma a atingir uma conversão mais eficiente da biomassa em

energia e, desta forma, contribuir para a diminuição da poluição atmosférica. Além disto, essas comparações confirmaram a necessidade de estabelecer valores específicos para os tipos de biomassa de Espanha e não utilizar valores de outras regiões quando se pretende efetuar os inventários de emissão.

A informação produzida ao longo do trabalho é, apesar das limitações que foram surgindo, bastante valiosa, por se enquadrar numa área do conhecimento em que os resultados publicados são escassos. Por outro lado, representa um teste aos métodos analíticos utilizados (gravimétrico e carbonáceo), que permitiu detetar as suas deficiências e criar pontos de referência para o delineamento de futuros estudos neste domínio.

Para finalizar, a experiência adquirida e a informação retirada da literatura revelaram que as emissões dependem não só do tipo de lenha queimada, mas sobretudo do equipamento utilizado. Assim, considera-se fundamental a caracterização das emissões de equipamentos mais modernos e mais eficientes que, num futuro próximo, verão a sua cota de mercado significativamente aumentada. É também de primordial importância testar medidas mitigadoras (e.g. uso de catalisadores na chaminé, alteração da composição e granulometria dos lotes de madeira, etc.) com vista à diminuição das emissões. Trabalhos futuros focados nesta temática constituirão um grande avanço para a melhoria da caracterização das emissões provenientes de sistemas de combustão domésticos, na sua redução e, por tanto, na diminuição dos impactes associados. Deste modo, salienta-se a importância da prossecução dos estudos de caracterização da fração carbonosa dos aerossóis em diferentes sistemas de combustão e tipos de biomassa.

5. PROPOSTAS DE MELHORIA PARA TRABALHOS FUTUROS

Com esta dissertação foram realizados alguns avanços no domínio da caracterização de emissões provenientes da queima doméstica de biomassa. No entanto, como é normal numa atividade de investigação, esta dissertação representa um trabalho em curso e não uma meta alcançada. Durante a sua realização surgiram algumas limitações que não foram superadas, pelo que deverão ser adotadas medidas por forma a ultrapassá-las. Deste modo, para trabalhos futuros, propõem-se algumas sugestões de melhoria ao nível das condições de combustão e das técnicas de amostragem executadas durante estes ensaios de queima de biomassa.

Na amostragem da matéria particulada, o caudal de diluição deve ser diminuído, por forma a minimizar os problemas na análise gravimétrica e carbonácea, uma vez que aumentando a quantidade de material coletado, os problemas referentes à não quantificação, devido a amostragens abaixo do limite de deteção, serão eliminados.

As condições de combustão são inconstantes devido à temperatura, que é a variável mais importante que determina a composição das partículas (Rau, 1989), e que geralmente não é controlada durante os testes de laboratório. A temperatura de combustão depende principalmente do arejamento, mas também é influenciada pela quantidade de madeira, o tempo do ciclo de combustão, o teor de humidade da madeira, e do *design* do dispositivo de combustão. Deste modo, em estudos futuros sobre as emissões provenientes da combustão de madeira, propõe-se que a temperatura de combustão seja controlada.

Como as emissões de poluentes resultantes da combustão de biomassa são variáveis ao longo de cada ensaio de queima, é relevante efetuar a sua divisão por cada fase de combustão (*ignition*, *flaming* e *smoldering*) e proceder, posteriormente, à caracterização das emissões por fase.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, P. T. A. C. J. (2009). "Investigação experimental da taxa de formação de depósitos na co-combustão de carvão com biomassa". Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- Afonso, J.; Pio, C. e Oliveira, T. (2004). "Avaliação da determinação de carbono orgânico e carbono negro por um método termo óptico". In: *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*. 27-29 Oct., Lisboa, Portugal.
- Almeida, E. M. A. (2009). "Aerossol carbonoso: contribuição para a sua caracterização". Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Almeida, M. F. F. (2008). "Desenvolvimento de um método automático de análise de carbono negro e carbono orgânico em aerossóis". Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Alves, C.; Pio, C. e Duarte, A. (2001). "Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas". *Atmospheric Environment*, 35(32), 5485-5496. doi:10.1016/s1352-2310(01)00243-6.
- Alves, C. (2005). "Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica". *Quím. Nova*, 28(5), 859-870.
- Alves, C.; Gonçalves, C.; Fernandes, A. P.; Tarelho, L. e Pio, C. (2011a). "Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types". *Atmospheric Research*, 101(3), 692-700. doi:10.1016/j.atmosres.2011.04.015.
- Alves, C.; Vicente, A.; Nunes, T.; Gonçalves, C.; Fernandes, A. P.; Mirante, F.; Tarelho, L.; Sánchez de la Campa, A. M.; Querol, X.; Caseiro, A.; Monteiro, C.; Evtugina, M. e Pio, C. (2011b). "Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition". *Atmospheric Environment*, 45(3), 641-649. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.10.031.
- Alves, C. A. (2001). "Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos". Tese de doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Alves, C. A.; Gonçalves, C.; Pio, C.; Evtugina, M.; Caseiro, A.; Mirante, F.; Puxbaum, H.; Schmidl, C.; Carvalho, F. e Oliveira, J. (2009a). "Chemical characterisation of PM₁₀ emissions from common Portuguese tree species in a wood burning stove". In: *European Aerosol Conference*. 6-11 Sept., Karlsruhe, Germany.

- Alves, C. A.; Gonçalves, C.; Pio, C. A.; Mirante, F.; Caseiro, A.; Tarelho, L.; Freitas, M. C. e Viegas, D. X. (2010). "Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland". *Atmospheric Environment*, 44(25), 3024-3033. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.010.
- Alves, J. M. S.; Espírito-Santo, M. D.; Costa, J. C.; Gonçalves, J. H. C. e Lousã, M. F. (2009b). "Habitats naturais e seminaturais de Portugal Continental: tipos de habitats mais significativos e agrupamentos vegetais característicos". ICNB / ASSÍRIO & ALVIM: Lisboa. ISBN: 978-972-37-1380-0.
- Araújo, D. S. S. (2008). "Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NO_x, SO₂, CO, Dioxinas e Furanos e Material Particulado". Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Bae, M.-S.; Hong, C.-S.; Kim, Y. J.; Han, J.-S.; Moon, K.-J.; Kondo, Y.; Komazaki, Y. e Miyazaki, Y. (2007). "Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbons and optical black carbon during ABC-EAREX2005". *Atmospheric Environment*, 41(13), 2791-2803. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.040.
- Baltensperger, U.; Nyeki, S. e Kalberer, M. (2003). "Atmospheric particulate matter". In: *Handbook of atmospheric science: Principles and applications*. Hewitt, C. N. & Jackson, A. V. (Eds.). Blackwell Science Ltd. : USA. pp. 228-254. ISBN: 0-632-05286-4.
- Bohlin, F.; Vinterbäck, J.; Wisniewski, J. e Wisniewski, J. (1998). "Solid biofuels for carbon dioxide mitigation". *Biomass and Bioenergy*, 15(4-5), 277-281. doi:10.1016/s0961-9534(98)00035-x.
- Bølling, A. K.; Pagels, J.; Yttri, K. E.; Barregard, L.; Sallsten, G.; Schwarze, P. E. e Boman, C. (2009). "Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties". *Particle and Fibre Toxicology*, 6(29). doi:10.1186/1743-8977-6-29.
- Boman, C. (2005). "Particulate and gaseous emissions from residential biomass combustion". Thesis for the degree of doctorate. Energy Technology and Thermal Process Chemistry, Umeå University, Umeå, Sweden.
- Bond, T. C.; Streets, D. G.; Yarber, K. F.; Nelson, S. M.; Woo, J.-H. e Klimont, Z. (2004). "A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion". *J. Geophys. Res.*, 109(D14), D14203. doi:10.1029/2003jd003697.
- Bond, T. C.; Bhardwaj, E.; Dong, R.; Jogani, R.; Jung, S.; Roden, C.; Streets, D. G. e Trautmann, N. M. (2007). "Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850-2000". *Global Biogeochem Cycles*, 21, GB2018. doi:10.1029/2006gb002840.

- Borrego, C.; Valente, J.; Carvalho, A.; Sá, E.; Lopes, M. e Miranda, A. I. (2010). "Contribution of residential wood combustion to PM10 levels in Portugal". *Atmospheric Environment*, 44(5), 642-651. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.11.020.
- Cabada, J. C.; Pandis, S. N.; Subramanian, R.; Robinson, A. L.; Polidori, A. e Turpin, B. (2004). "Estimating the Secondary Organic Aerosol Contribution to PM2.5 Using the EC Tracer Method Special Issue of Aerosol Science and Technology on Findings from the Fine Particulate Matter Supersites Program". *Aerosol Science and Technology*, 38(sup1), 140-155. doi:10.1080/02786820390229084.
- Calvo, A.; Tarelho, L.; Duarte, M.; Alves, C.; Nunes, T.; Evtugina, M.; Pio, C.; Castro, A. e Fraile, R. (2011a). "Characterization of emissions from fireplace and wood stove combustion of three Mediterranean tree species". In: *European Geophysical Union General Assembly*. 3-8 April, Vienna, Austria.
- Calvo, A. I.; Alves, C.; Nunes, T.; Tarelho, L. A. C.; Duarte, M.; Martins, V.; Evtugina, M. e Fraile, R. (2011b). "Emissions of CO, CO₂, hydrocarbons, and PM_{2.5} from the residential combustion of spanish tree species". In: *12th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 12)*. 7-10 Dec., Clermont-Ferrand, France.
- Calvo, A. I.; Tarelho, L. A. C.; Duarte, M.; Evtugina, M. e Alves, C. (2011c). "Operating conditions of a Portuguese wood stove". In: *4th International Congress of Energy and Environment*. 25-27 May, Mérida, Spain.
- Calvo, A. I.; Tarelho, L. A. C.; Duarte, M.; Nunes, T.; Evtugina, M.; Alves, C.; Pio, C.; Castro, A. e Fraile, R. (2011d). "A comparative study of particle emissions from Portuguese wood stove and fireplace devices". In: *V Reunión Española de Ciencia y Tecnología de Aerosoles – RECTA 2011*. 27-29 Jun., Madrid, Spain.
- Carvalho, A.; Pio, C.; Santos, C. e Alves, C. (2006). "Particulate carbon in the atmosphere of a Finnish forest and a German anthropogenically influenced grassland". *Atmospheric Research*, 80(2-3), 133-150. doi:10.1016/j.atmosres.2005.07.001.
- Caseiro, A.; Bauer, H.; Schmidl, C.; Pio, C. A. e Puxbaum, H. (2009). "Wood burning impact on PM10 in three Austrian regions". *Atmospheric Environment*, 43(13), 2186-2195. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.012.
- Castro, L. M. (1997). "Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira". Tese de Doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Castro, L. M.; Pio, C. A.; Harrison, R. M. e Smith, D. J. T. (1999). "Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations". *Atmospheric Environment*, 33(17), 2771-2781.

- Cavalli, F.; Viana, M.; Yttri, K. E.; Genberg, J. e Putaud, J.-P. (2010). "Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol". *Atmos. Meas. Tech.*, 3(1), 79–89. doi:10.5194/amt-3-79-2010.
- Cerqueira, M. A.; Pio, C. A.; Afonso, J. V. e Santos, C. N. (2004). "Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003". In: *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*. 27-29 Oct., Lisboa, Portugal.
- Chazette, P. e Liousse, C. (2001). "A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Thessaloniki". *Atmospheric Environment*, 35(14), 2497-2506. doi:10.1016/s1352-2310(00)00425-8.
- Chen, L. W. A.; Chow, J. C.; Watson, J. G.; Moosmüller, H. e Arnott, W. P. (2004). "Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis". *Journal of Aerosol Science*, 35(6), 765-780. doi:10.1016/j.jaerosci.2003.12.005.
- Chen, L. W. A.; Moosmüller, H.; Arnott, W. P.; Chow, J. C.; Watson, J. G.; Susott, R. A.; Babbitt, R. E.; Wold, C. E.; Lincoln, E. N. e Hao, W. M. (2007). "Emissions from Laboratory Combustion of Wildland Fuels: Emission Factors and Source Profiles". *Environmental Science & Technology*, 41(12), 4317-4325. doi:10.1021/es062364i.
- Chen, Y. e Bond, T. C. (2010). "Light absorption by organic carbon from wood combustion". *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1773-1787. doi:10.5194/acp-10-1773-2010.
- Cheng, Y. A.; Zhen, M.; He, K. B.; Chen, Y. J.; Yan, B.; Russell, A. G.; Shi, W. Y.; Jiao, Z.; Sheng, G. Y.; Fu, J. M. e Edgerton, E. S. (2011). "Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States". *Atmospheric Environment*, 45(11), 1913-1918. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.036.
- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Crow, D.; Lowenthal, D. H. e Merrifield, T. (2001). "Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements". *Aerosol Science and Technology*, 34(1), 23-34. doi:10.1080/02786820119073.
- Chow, J. C.; Bachmann, J. D.; Wierman, S. S. G.; Mathai, C. V.; Malm, W. C.; White, W. H.; Mueller, P. K.; Kumar, N. K. e Watson, J. G. (2002). "Critical review discussion - visibility: science and regulation". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 52, 973-999.
- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Chen, L. W. A.; Arnott, W. P.; Moosmüller, H. e Fung, K. (2004). "Equivalence of Elemental Carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with Different Temperature Protocols". *Environmental Science & Technology*, 38(16), 4414-4422. doi:10.1021/es034936u.

- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Lowenthal, D. H.; Chen, L. W. A. e Magliano, K. L. (2006). "Particulate carbon measurements in California's San Joaquin Valley". *Chemosphere*, 62(3), 337-348. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.04.094.
- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Doraiswamy, P.; Chen, L.-W. A.; Sodeman, D. A.; Lowenthal, D. H.; Park, K.; Arnott, W. P. e Motallebi, N. (2009). "Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California". *Atmospheric Research*, 93(4), 874-887. doi:10.1016/j.atmosres.2009.04.010.
- Chu, S.-H. (2005). "Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method". *Atmospheric Environment*, 39(8), 1383-1392. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.11.038.
- Dasch, J. M. (1982). "Particulate and gaseous emissions from wood-burning fireplaces". *Environmental Science & Technology*, 16(10), 639-645. doi:10.1021/es00104a003.
- Dias, J. J. M. (2002). "Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de *pellets* em caldeiras domésticas". Tese de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- Dockery, D. W.; Pope, C. A.; Xu, X.; Spengler, J. D.; Ware, J. H.; Fay, M. E.; Ferris, B. G. e Speizer, F. E. (1993). "An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities". *New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753-1759. doi:10.1056/NEJM199312093292401.
- DRI. (2005). "Thermal/Optical Carbon Analysis (TOR/TOT) of Aerosol Filter Samples - Method IMPROVE_A". Desert Research Institute: Division of Atmospheric Sciences, Reno, NV, EUA.
- Duarte, M. A. C. (2011). "Emissões de compostos carbonosos pela queima doméstica de biomassa". Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Duarte, R. M. B. O.; Santos, E. B. H.; Pio, C. A. e Duarte, A. C. (2007). "Comparison of structural features of water-soluble organic matter from atmospheric aerosols with those of aquatic humic substances". *Atmospheric Environment*, 41(37), 8100-8113. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.034.
- Englert, N. (2004). "Fine particles and human health - a review of epidemiological studies". *Toxicology Letters*, 149(1-3), 235-242. doi:10.1016/j.toxlet.2003.12.035.
- Ezzati, M.; Mbinda, B. M. e Kammen, D. M. (2000). "Comparison of Emissions and Residential Exposure from Traditional and Improved Cookstoves in Kenya". *Environmental Science & Technology*, 34(4), 578-583. doi:10.1021/es9905795.
- Ferek, R. J.; Reid, J. S.; Hobbs, P. V.; Blake, D. R. e Liousse, C. (1998). "Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil". *J. Geophys. Res.*, 103(D24), 32107-32118. doi:10.1029/98jd00692.

- Fernandes, A. P.; Alves, C. A.; Goncalves, C.; Tarelho, L.; Pio, C.; Schimdl, C. e Bauer, H. (2011). "Emission factors from residential combustion appliances burning Portuguese biomass fuels". *Journal of Environmental Monitoring*, 13(11), 3196-3206. doi:10.1039/C1EM10500K
- Fernandes, A. P. S. (2009). "Emissão de PM_{2,5} e gases em sistemas domésticos de queima de biomassa". Tese de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Fernandes, P.; Gonçalves, C.; Alves, C. A.; Tarelho, L.; Mirante, F.; Nunes, T. e Pio, C. A. (2010). "Emissions from fireplace and woodstove combustion of prevalent Portuguese woods". In: *European Geophysical Union General Assembly*. 2-7 May, Vienna, Austria.
- Fine, P. M.; Cass, G. R. e Simoneit, B. R. T. (2001). "Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States". *Environmental Science & Technology*, 35(13), 2665-2675. doi:10.1021/es001466k.
- Fine, P. M.; Cass, G. R. e Simoneit, B. R. (2002). "Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States". *Environ. Sci. Technol.*, 36(7), 1442-1451.
- Fine, P. M.; Cass, G. R. e Simoneit, B. R. T. (2004). "Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species". *Environmental Engineering Science*, 21(6), 705-721. doi:10.1089/ees.2004.21.705.
- Finlayson-Pitts, B. J. e Pitts, J. N. (2000). "Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere". San Diego. ISBN: 978-0-12-257060-5.
- Fischer, G. e Schrattenholzer, L. (2001). "Global bioenergy potentials through 2050". *Biomass and Bioenergy*, 20(3), 151-159. doi:10.1016/s0961-9534(00)00074-x.
- Gelencsér, A. (2004). "Carbonaceous Aerosol". Springer: Dordrecht, Netherlands. ISBN: 1-4020-2886-5.
- Gelencsér, A.; May, B.; Simpson, D.; Sánchez-Ochoa, A.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.; Caseiro, A.; Pio, C. e Legrand, M. (2007). "Source apportionment of PM_{2,5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin". *J. Geophys. Res.*, 112(D23), D23S04. doi:10.1029/2006jd008094.
- Glasius, M.; Ketzel, M.; Wåhlin, P.; Jensen, B.; Mønster, J.; Berkowicz, R. e Palmgren, F. (2006). "Impact of wood combustion on particle levels in a residential area in Denmark". *Atmospheric Environment*, 40(37), 7115-7124. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.047.
- Gonçalves, C.; Alves, C.; Evtyugina, M.; Mirante, F.; Pio, C.; Caseiro, A.; Schimdl, C.; Bauer, H. e Carvalho, F. (2010a). "Characterisation of PM₁₀ emissions from woodstove combustion of

- common woods grown in Portugal". *Atmospheric Environment*, 44(35), 4474-4480. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.026.
- Gonçalves, C.; Mirante, F.; Alves, C.; Evtyugina, M.; Pio, C. e Bauer, H. (2010b). "Organic characterisation of PM₁₀ emissions from wood stove combustion of common woods grown in Portugal". In: *International Aerosol Conference*. 29 Aug. - 3 Sept., Hensilki, Finland.
- Gonçalves, C.; Alves, C.; Fernandes, A. P.; Monteiro, C.; Tarelho, L.; Evtyugina, M. e Pio, C. (2011). "Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species". *Atmospheric Environment*, 45(27), 4533-4545. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.071.
- Gonçalves, C. V. M. (2011). "Contribuição da combustão de biomassa na emissão de poluentes". Tese de doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- González, J. F.; González-García, C. M.; Ramiro, A.; Gañán, J.; Ayuso, A. e Turegano, J. (2006). "Use of energy crops for domestic heating with a mural boiler". *Fuel Processing Technology*, 87(8), 717-726. doi:10.1016/j.fuproc.2006.02.002.
- Hand, J. L.; Malm, W. C.; Laskin, A.; Day, D.; Lee, T.; Wang, C.; Carrico, C.; Carrillo, J.; Cowin, J. P.; Collett, J., Jr. e Iedema, M. J. (2005). "Optical, physical, and chemical properties of tar balls observed during the Yosemite Aerosol Characterization Study". *J. Geophys. Res.*, 110(D21), D21210. doi:10.1029/2004jd005728.
- Hansen, J. e Nazarenko, L. (2004). "Soot climate forcing via snow and ice albedos". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2), 423-428. doi:10.1073/pnas.2237157100.
- Hansen, J.; Sato, M.; Ruedy, R.; Nazarenko, L.; Lacis, A.; Schmidt, G. A.; Russell, G.; Aleinov, I.; Bauer, M.; Bauer, S.; Bell, N.; Cairns, B.; Canuto, V.; Chandler, M.; Cheng, Y.; Del Genio, A.; Faluvegi, G.; Fleming, E.; Friend, A.; Hall, T.; Jackman, C.; Kelley, M.; Kiang, N.; Koch, D.; Lean, J.; Lerner, J.; Lo, K.; Menon, S.; Miller, R.; Minnis, P.; Novakov, T.; Oinas, V.; Perlwitz, J.; Perlwitz, J.; Rind, D.; Romanou, A.; Shindell, D.; Stone, P.; Sun, S.; Tausnev, N.; Thresher, D.; Wielicki, B.; Wong, T.; Yao, M. e Zhang, S. (2005). "Efficacy of climate forcings". *J. Geophys. Res.*, 110, D18104. doi:10.1029/2005JD005776.
- Hara, K.; Osada, K.; Yabuki, M.; Hayashi, M.; Yamanouchi, T.; Shiobara, M. e Wada, M. (2008). "Measurement of black carbon at Syowa station, Antarctica: seasonal variation, transport processes and pathways". *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8(3), 9883-9929. doi:10.5194/acpd-8-9883-2008.
- Hays, M. D.; Geron, C. D.; Linna, K. J.; Smith, N. D. e Schauer, J. J. (2002). "Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels". *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2281-2295. doi:10.1021/es0111683.

- Hedberg, E.; Kristensson, A.; Ohlsson, M.; Johansson, C.; Johansson, P.-Å.; Swietlicki, E.; Vesely, V.; Wideqvist, U. e Westerholm, R. (2002). "Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove". *Atmospheric Environment*, 36(30), 4823-4837. doi:10.1016/s1352-2310(02)00417-x.
- Hegg, D. A.; Livingston, J.; Hobbs, P. V.; Novakov, T. e Russell, P. (1997). "Chemical apportionment of aerosol column optical depth off the mid-Atlantic coast of the United States". *J. Geophys. Res.*, 102(D21), 25293-25303. doi:10.1029/97jd02293.
- Hellén, H.; Hakola, H.; Haaparanta, S.; Pietarila, H. e Kauhaniemi, M. (2008). "Influence of residential wood combustion on local air quality". *Science of The Total Environment*, 393(2-3), 283-290. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.01.019.
- Heringa, M. F.; DeCarlo, P. F.; Chirico, R.; Tritscher, T.; Dommen, J.; Weingartner, E.; Richter, R.; Wehrle, G.; Prévôt, A. S. H. e Baltensperger, U. (2011). "Investigations of primary and secondary particulate matter of different wood combustion appliances with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer". *Atmos. Chem. Phys.*, 11(12), 5945-5957. doi:10.5194/acp-11-5945-2011.
- Horvath, H. (1998). "Influence of atmospheric aerosols upon the global radiation balance". In: *Atmospheric Particles*. Harrison, R. M. & Grieken, R. V. (Eds.). John Wiley & Sons, Ltd.: Baffins Lane, Chichester, England. pp. 543-596. ISBN: 0-471-95935-9.
- Hueglin, C.; Gaegauf, C.; Künzel, S. e Burtscher, H. (1997). "Characterization of Wood Combustion Particles: Morphology, Mobility, and Photoelectric Activity". *Environmental Science & Technology*, 31(12), 3439-3447. doi:10.1021/es970139i.
- Huntzicker, J. J.; Johnson, R. L.; Shah, J. J. e Cary, R. A. (1982). "Analysis of Organic and Elemental Carbon in Ambient Aerosols by a Thermal-optical Method". In: *Particulate carbon: Atmospheric life cycle*. Wolff, G. T. & Klimisch, R. L. (Eds.). Plenum Press: New York. pp. 79-88. ISBN: 0-306-40918-6.
- IPCC. (2007). "Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change". Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K. B.; Tignor, M. & Miller, H. L. (Eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jacobson, M. Z. (2001). "Global direct radiative forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols". *J. Geophys. Res.*, 106(D2), 1551-1568. doi:10.1029/2000jd900514.
- Jacobson, M. Z. (2002). "Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming". *J. Geophys. Res.*, 107(D19), 4410. doi:10.1029/2001jd001376.

- Janhäll, S.; Andreae, M. O. e Pöschl, U. (2010). "Biomass burning aerosol emissions from vegetation fires: particle number and mass emission factors and size distributions". *Atmos. Chem. Phys.*, 10(3), 1427-1439. doi:10.5194/acp-10-1427-2010.
- Jankowski, N.; Schmidl, C.; Marr, I. L.; Bauer, H. e Puxbaum, H. (2008). "Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples". *Atmospheric Environment*, 42(34), 8055-8064. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.012.
- Jenkins, B. M.; Baxter, L. L.; Miles Jr, T. R. e Miles, T. R. (1998). "Combustion properties of biomass". *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), 17-46. doi:10.1016/s0378-3820(97)00059-3.
- Jiang, M.; Wu, Y.; Lin, G.; Xu, L.; Chen, Z. e Fu, F. (2011). "Pyrolysis and thermal-oxidation characterization of organic carbon and black carbon aerosols". *Science of The Total Environment*, 409(20), 4449-4455. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.07.016.
- Johansson, L. S. (2002). "Characterisation of particle emissions from small-scale biomass combustion". Thesis for the degree of licentiate of engineering. Department of Energy Technology, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- Johansson, L. S.; Tullin, C.; Leckner, B. e Sjövall, P. (2003). "Particle emissions from biomass combustion in small combustors". *Biomass and Bioenergy*, 25(4), 435-446. doi:10.1016/s0961-9534(03)00036-9.
- Johansson, L. S.; Leckner, B.; Gustavsson, L.; Cooper, D.; Tullin, C. e Potter, A. (2004). "Emission characteristics of modern and old-type residential boilers fired with wood logs and wood pellets". *Atmospheric Environment*, 38(25), 4183-4195. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.020.
- Jones, A. M. e Harrison, R. M. (2005). "Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites". *Atmospheric Environment*, 39(37), 7114-7126. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.08.017.
- Karanasiou, A.; Diapouli, E.; Viana, M.; Alastuey, A.; Querol, X.; Reche, C. e Eleftheriadis, K. (2010). "On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/optical analysis protocols". *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 3, 5375-5409. doi:10.5194/amtd-3-5375-2010.
- Khalil, M. A. K. e Rasmussen, R. A. (2003). "Tracers of wood smoke". *Atmospheric Environment*, 37(9-10), 1211-1222. doi:10.1016/s1352-2310(02)01014-2.
- Kirchstetter, T. W.; Corrigan, C. E. e Novakov, T. (2001). "Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters". *Atmospheric Environment*, 35(9), 1663-1671. doi:10.1016/s1352-2310(00)00448-9.
- Kivekäs, N.; Kerminen, V.-M.; Anttila, T.; Korhonen, H.; Lihavainen, H.; Komppula, M. e Kulmala, M. (2008). "Parameterization of cloud droplet activation using a simplified treatment of

- the aerosol number size distribution". *J. Geophys. Res.*, 113(D15), D15207. doi:10.1029/2007jd009485.
- Koch, D.; Bond, T. C.; Streets, D.; Unger, N. e van der Werf, G. R. (2007). "Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors". *J. Geophys. Res.*, 112(D2), D02205. doi:10.1029/2005jd007024.
- Koppmann, R.; Czapiewski, K. v. e Reid, J. S. (2005). "A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds". *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 10455-10516. doi:10.5194/acpd-5-10455-2005.
- Kowalczyk, J. F.; Bosserman, P. B. e Tombleson, B. J. (1981). "Particulate emissions from new low emission wood stove designs measured by EPA method V". In: *International Conference on Residential Solid Fuels*. Oregon Department of Environmental Quality.
- Krecl, P.; Larsson, E. H.; Ström, J. e Johansson, C. (2008). "Contribution of residential wood combustion and other sources to hourly winter aerosol in Northern Sweden determined by positive matrix factorization". *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3639-3653. doi:10.5194/acp-8-3639-2008.
- Lane, T. E.; Pinder, R. W.; Shrivastava, M.; Robinson, A. L. e Pandis, S. N. (2007). "Source contributions to primary organic aerosol: Comparison of the results of a source-resolved model and the chemical mass balance approach". *Atmospheric Environment*, 41(18), 3758-3776. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.01.006.
- Langmann, B.; Duncan, B.; Textor, C.; Trentmann, J. e van der Werf, G. R. (2009). "Vegetation fire emissions and their impact on air pollution and climate". *Atmospheric Environment*, 43(1), 107-116. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.047.
- Lelieveld, J.; Crutzen, P. J.; Ramanathan, V.; Andreae, M. O.; Brenninkmeijer, C. A. M.; Campos, T.; Cass, G. R.; Dickerson, R. R.; Fischer, H.; de Gouw, J. A.; Hansel, A.; Jefferson, A.; Kley, D.; de Laat, A. T. J.; Lal, S.; Lawrence, M. G.; Lobert, J. M.; Mayol-Bracero, O. L.; Mitra, A. P.; Novakov, T.; Oltmans, S. J.; Prather, K. A.; Reiner, T.; Rodhe, H.; Scheeren, H. A.; Sikka, D. e Williams, J. (2001). "The Indian Ocean Experiment: Widespread Air Pollution from South and Southeast Asia". *Science*, 291(5506), 1031-1036. doi:10.1126/science.1057103.
- Lewtas, J. (2007). "Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects". *Mutation Research* 636, 95-133. doi:10.1016/j.mrrev.2007.08.003.
- Li, X.; Cao, J.; Chow, J.; Han, Y.; Lee, S. e Watson, J. (2008). "Chemical characteristics of carbonaceous aerosols during dust storms over Xi'an in China". *Advances in Atmospheric Sciences*, 25(5), 847-855. doi:10.1007/s00376-008-0847-1.

- Lighty, J. S.; Veranth, J. M. e Sarofim, A. F. (2000). "Combustion Aerosols: Factors Governing Their Size and Composition and Implications to Human Health". *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(9), 1565-1618. doi:10.1080/10473289.2000.10464197.
- Lioussé, C.; Penner, J. E.; Chuang, C.; Walton, J. J.; Eddleman, H. e Cachier, H. (1996). "A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols". *J. Geophys. Res.*, 101(D14), 19411-19432. doi:10.1029/95jd03426.
- Lipsky, E. M. e Robinson, A. L. (2005). "Design and Evaluation of a Portable Dilution Sampling System for Measuring Fine Particle Emissions from Combustion Systems". *Aerosol Science and Technology*, 39(6), 542-553. doi:10.1080/027868291004850.
- Lipsky, E. M. e Robinson, A. L. (2006). "Effects of Dilution on Fine Particle Mass and Partitioning of Semivolatile Organics in Diesel Exhaust and Wood Smoke". *Environmental Science & Technology*, 40(1), 155-162. doi:10.1021/es050319p.
- Lutgens, F. K. e Tarbuck, E. J. (1998). "The atmosphere: an introduction to meteorology". Prentice-Hall, Inc.: Upper Saddle River, New Jersey, USA. 7th ed.. ISBN: 0-13-742974-6.
- Lutgens, F. K. e Tarbuck, E. J. (2007). "The atmosphere: an introduction to meteorology". Pearson Education, Inc.: Upper Saddle River, New Jersey, USA. 10th ed.. ISBN: 0-13-187462-4. .
- Madeira, J. P. R. (2011). "Formação e emissão de partículas numa caldeira doméstica alimentada a pellets". Tese de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- McCracken, M. C. (2008). "Critical review - prospects for future climate change and the reasons for early action". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 58, 735-786. doi:10.3155/1047-3289.58.6.735.
- McDonald, J. D.; Zielinska, B.; Fujita, E. M.; Sagebiel, J. C.; Chow, J. C. e Watson, J. G. (2000). "Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion". *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2080-2091. doi:10.1021/es9909632.
- Novakov, T. e Penner, J. E. (1993). "Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations". *Nature*, 365(6449), 823-826. doi:10.1038/365823a0.
- Nunes, T.; Mirante, F.; Almeida, E. e Pio, C. (2010). "Comparison of methods for the quantification of the different carbon fractions in atmospheric aerosol samples". In: *European Geophysical Union General Assembly*. 2-7 May, Vienna, Austria.
- Oanh, N. T. K. e Dung, N. T. (1999). "Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particulate Matter from Domestic Combustion of Selected Fuels". *Environmental Science & Technology*, 33(16), 2703-2709. doi:10.1021/es980853f.

- Oanh, N. T. K.; Albina, D. O.; Ping, L. e Wang, X. (2005). "Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove–fuel systems in Asia". *Biomass and Bioenergy*, 28(6), 579-590. doi:10.1016/j.biombioe.2005.01.003.
- Pio, C.; Castro, L. M. e Ramos, M. O. (1994). "Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method". In: *Proceedings of the Sixth European Symposium on Physical-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, Report EUR 15609/2 EN*. Angeletti, G. & Restelli, G. (Eds.). Brussels, Belgium. pp. 706-711.
- Pio, C.; Nunes, T.; Mirante, F.; Alves, C.; Oliveira, C.; Artiñano, B.; de la Campa, A. S.; de la Rosa, J. e Harrison, R. (2010). "Application of OC/EC ratios to carbonaceous aerosol source apportionment: limitations and advantages". In: *International Aerosol Conference*. 29 Aug. - 3 Sept., Hensilki, Finland.
- Pio, C.; Cerqueira, M.; Harrison, R. M.; Nunes, T.; Mirante, F.; Alves, C.; Oliveira, C.; Sanchez de la Campa, A.; Artiñano, B. e Matos, M. (2011). "OC/EC ratio observations in Europe: Rethinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon". *Atmospheric Environment*, 45(34), 6121-6132. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.045.
- Pooley, F. D. e Mille, M. (1999). "Composition of Air Pollution Particles". In: *Air Pollution and Health*. Holgate, S. T.; Samet, J. M.; Koren, H. S. & Maynard, R. L. (Eds.). Academic Press: London. pp. 619-634. ISBN: 0-12-352335-4.
- Pope III, C. A.; Burnett, R. T.; Thun, M. J.; Calle, E. E.; Krewski, D.; Ito, K. e Thurston, G. D. (2002). "Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution.". *J. Am. Med. Assoc.*, 287(9), 1132-1141.
- Pope III, C. A. e Dockery, D. W. (2006). "Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 56, 709-742.
- Pöschl, U. (2005). "Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects". *Angewandte Chemie International Edition*, 44(46), 7520-7540. doi:10.1002/anie.200501122.
- Pueschel, R. F. (1995). "Atmospheric aerosols". In: *Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*. Singh, H. B. (Ed.). Van Nostrand Reinhold: New York. pp. 120-175. ISBN: 0-442-01264-0.
- Puxbaum, H. e Tenze-Kunit, M. (2003). "Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose". *Atmospheric Environment*, 37(26), 3693-3699. doi:10.1016/s1352-2310(03)00451-5.
- Puxbaum, H.; Caseiro, A.; Sánchez-Ochoa, A.; Kasper-Giebl, A.; Claeys, M.; Gelencsér, A.; Legrand, M.; Preunkert, S. e Pio, C. (2007). "Levoglucosan levels at background sites in Europe for

- assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background". *J. Geophys. Res.*, 112(D23), D23S05. doi:10.1029/2006jd008114.
- Querol, X.; Alastuey, A.; Pey, J.; Cusack, M.; Pérez, N.; Mihalopoulos, N.; Theodosi, C.; Gerasopoulos, E.; Kubilay, N. e Koçak, M. (2009a). "Variability in regional background aerosols within the Mediterranean". *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 10153-10192. doi:10.5194/acpd-9-10153-2009.
- Querol, X.; Pey, J.; Pandolfi, M.; Alastuey, A.; Cusack, M.; Pérez, N.; Moreno, T.; Viana, M.; Mihalopoulos, N.; Kallos, G. e Kleanthous, S. (2009b). "African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean Basin". *Atmospheric Environment*, 43(28), 4266-4277. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.013.
- Ramanathan, V.; Crutzen, P. J.; Kiehl, J. T. e Rosenfeld, D. (2001). "Aerosols, climate, and the hydrological cycle". *Science*, 294(5549), 2119-2124. doi:10.1126/science.1064034.
- Ramanathan, V. e Carmichael, G. (2008). "Global and regional climate changes due to black carbon". [10.1038/ngeo156]. *Nature Geosci*, 1(4), 221-227
- Rau, J. A. (1989). "Composition and Size Distribution of Residential Wood Smoke Particles". *Aerosol Science and Technology*, 10(1), 181-192. doi:10.1080/02786828908959233.
- Reid, J. S.; Eck, T. F.; Christopher, S. A.; Koppmann, R.; Dubovik, O.; Eleuterio, D. P.; Holben, B. N.; Reid, E. A. e Zhang, J. (2005a). "A review of biomass burning emissions part III: intensive optical properties of biomass burning particles". *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 827-849. doi:10.5194/acp-5-827-2005.
- Reid, J. S.; Koppmann, R.; Eck, T. F. e Eleuterio, D. P. (2005b). "A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles". *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 799-825. doi:10.5194/acp-5-799-2005.
- Reisinger, P.; Wonaschütz, A.; Hitzenberger, R.; Petzold, A.; Bauer, H.; Jankowski, N.; Puxbaum, H.; Chi, X. e Maenhaut, W. (2008). "Intercomparison of Measurement Techniques for Black or Elemental Carbon Under Urban Background Conditions in Wintertime: Influence of Biomass Combustion". *Environmental Science & Technology*, 42(3), 884-889. doi:10.1021/es0715041.
- Reutter, P.; Su, H.; Trentmann, J.; Simmel, M.; Rose, D.; Gunthe, S. S.; Wernli, H.; Andreae, M. O. e Pöschl, U. (2009). "Aerosol- and updraft-limited regimes of cloud droplet formation: influence of particle number, size and hygroscopicity on the activation of cloud condensation nuclei (CCN)". *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7067-7080. doi:10.5194/acp-9-7067-2009.
- Rosenfeld, D.; Lohmann, U.; Raga, G. B.; O'Dowd, C. D.; Kulmala, M.; Fuzzi, S.; Reissell, A. e Andreae, M. O. (2008). " Flood or drought: How do aerosols affect precipitation?". *Science*, 321, 1309-1313. doi:10.1126/science.1160606.

- Ryu, S. Y.; Kwon, B. G.; Kim, Y. J.; Kim, H. H. e Chun, K. J. (2007). "Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea". *Atmospheric Research*, 84(4), 362-373. doi:10.1016/j.atmosres.2006.09.007.
- Saylor, R. D.; Edgerton, E. S. e Hartsell, B. E. (2006). "Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation". *Atmospheric Environment*, 40(39), 7546-7556. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.07.018.
- Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R. e Simoneit, B. R. T. (2001). "Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C₁-C₂₉ Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood". *Environmental Science & Technology*, 35(9), 1716-1728. doi:10.1021/es001331e.
- Schmid, H.; Laskus, L.; Abraham, H. J.; Baltensperger, U.; Lavanchy, V.; Bizjak, M.; Burba, P.; Cachier, H.; Crow, D.; Chow, J.; Gnauk, T.; Even, A.; ten Brink, H. M.; Giesen, K.-P.; Hittenberger, R.; Hueglin, C.; Maenhaut, W.; Pio, C.; Carvalho, A.; Putaud, J.-P.; Toom-Sauntry, D. e Puxbaum, H. (2001). "Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I". *Atmospheric Environment*, 35(12), 2111-2121. doi:10.1016/s1352-2310(00)00493-3.
- Schmidl, C.; Marr, I. L.; Caseiro, A.; Kotianová, P.; Berner, A.; Bauer, H.; Kasper-Giebl, A. e Puxbaum, H. (2008). "Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions". *Atmospheric Environment*, 42(1), 126-141. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.028.
- Schmidl, C.; Lüsser, M.; Padouvas, E.; Lasselsberger, L.; Ržaca, M.; Ramirez-Santa Cruz, C.; Handler, M.; Peng, G.; Bauer, H. e Puxbaum, H. (2011). "Particulate and gaseous emissions from manually and automatically fired small scale combustion systems". *Atmospheric Environment*, 45(39), 7443-7454. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.006.
- Seinfeld, J. H. (1986). "Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution". John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA. ISBN: 0-471-82857-2.
- Seinfeld, J. H. e Pandis, S. N. (1998). "Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change". John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA. ISBN: 0-471-17815-2.
- Sillanpää, M.; Frey, A.; Hillamo, R.; Pennanen, A. S. e Salonen, R. O. (2005). "Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe". *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2869-2879. doi:10.5194/acp-5-2869-2005.
- Silva, M. T. e Caetano, S. (2008). "Concepção e projecto de um sistema para a amostragem de poluentes em sistemas domésticos de combustão de biomassa". Projecto 2007/2008. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Simoneit, B. R. T. (2002). "Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion". *Applied Geochemistry*, 17(3), 129-162. doi:10.1016/s0883-2927(01)00061-0.

- Simpson, D.; Yttri, K. E.; Klimont, Z.; Kupiainen, K.; Caseiro, A.; Gelencsér, A.; Pio, C.; Puxbaum, H. e Legrand, M. (2007). "Modeling carbonaceous aerosol over Europe: Analysis of the CARBOSOL and EMEP EC/OC campaigns". *J. Geophys. Res.*, 112(D23), D23S14. doi:10.1029/2006jd008158.
- Solomon, P. A.; Norris, G.; Landis, M. e Tolocka, M. (2001). "Chemical Analysis Methods for Atmospheric Aerosol Components". In: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Baron, P. A. & Willeke, K. (Eds.). Wiley-InterScience, Inc.: New York. 2nd ed., pp. 261-293. ISBN: 0-471-35636-0.
- Stelson, A. W. e Seinfeld, J. H. (1981). "Chemical mass accounting of urban aerosol". *Environ. Sci. Technol.*, 15(6), 671-679. doi:10.1021/es00088a005.
- Tabarés, J. L. M.; Ortiz, L.; Granada, E. e Viar, F. P. (2000). "Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes)". *Fuel*, 79(10), 1229-1237. doi:10.1016/s0016-2361(99)00256-2.
- Tanner, R. L.; Gaffney, J. S. e Phillips, M. F. (1982). "Determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol samples by thermal evolution". *Analytical Chemistry*, 54(9), 1627-1630. doi:10.1021/ac00246a036.
- Tarelho, L. A. C.; Calvo, A. I.; Neves, D. S. F.; Alves, C. A. e Matos, M. A. A. (2011a). "Characteristics of wood combustion in a Portuguese fireplace and stove". In: *19th European Biomass Conference and Exhibition*. 6-10 Jun., Berlin, Germany.
- Tarelho, L. A. C.; Calvo, A. I.; Pinho, J. R.; Duarte, M. C.; Silva, J. F. F.; Alves, C. A. e Matos, M. A. A. (2011b). "Characterisation of forest biomass combustion in a Portuguese stove". In: *11th International Conference on Energy for a Clean Environment*. 05-08 July, Lisbon, Portugal.
- Tissari, J.; Hytönen, K.; Lyyräinen, J. e Jokiniemi, J. (2007). "A novel field measurement method for determining fine particle and gas emissions from residential wood combustion". *Atmospheric Environment*, 41(37), 8330-8344. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.018.
- Tissari, J. (2008). "Fine particle emissions from residential wood combustion". Doctoral dissertation. Department of Environmental Science, University of Kuopio, Finland.
- Tissari, J.; Lyyräinen, J.; Hytönen, K.; Sippula, O.; Tapper, U.; Frey, A.; Saarnio, K.; Pennanen, A. S.; Hillamo, R.; Salonen, R. O.; Hirvonen, M. R. e Jokiniemi, J. (2008a). "Fine particle and gaseous emissions from normal and smouldering wood combustion in a conventional masonry heater". *Atmospheric Environment*, 42(34), 7862-7873. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.019.
- Tissari, J.; Sippula, O.; Kouki, J.; Vuorio, K. e Jokiniemi, J. (2008b). "Fine Particle and Gas Emissions from the Combustion of Agricultural Fuels Fired in a 20 kW Burner". *Energy & Fuels*, 22(3), 2033-2042. doi:10.1021/ef700766y.

- Törnqvist, M. e Ehrenberg, L. (1994). "On cancer risk estimation of urban air pollution". *Environ Health Perspect*, 102(4), 173-182.
- Turpin, B. J. e Lim, H.-J. (2001). "Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass". *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602-610. doi:10.1080/02786820119445.
- Venkataraman, C. e Rao, G. U. M. (2001). "Emission Factors of Carbon Monoxide and Size-Resolved Aerosols from Biofuel Combustion". *Environmental Science & Technology*, 35(10), 2100-2107. doi:10.1021/es001603d.
- Viidanoja, J.; Kerminen, V.-M. e Hillamo, R. (2002). "Measuring the Size Distribution of Atmospheric Organic and Black Carbon Using Impactor Sampling Coupled with Thermal Carbon Analysis: Method Development and Uncertainties". *Aerosol Science and Technology*, 36(5), 607-616. doi:10.1080/02786820252883847.
- Virkkula, A.; Mäkelä, T.; Hillamo, R.; Yli-Tuomi, T.; Hirsikko, A.; Hämeri, K. e Koponen, I. K. (2007). "A simple procedure for correcting loading effects of Aethalometer data". *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 57(10), 1214-1222 doi:10.3155/1047-3289.57.10.1214.
- Wallace, L. (2005). "Real-Time Measurements of Black Carbon Indoors and Outdoors: A Comparison of the Photoelectric Aerosol Sensor and the Aethalometer". *Aerosol Science and Technology*, 39(10), 1015-1025. doi:10.1080/02786820500365363.
- Wang, Q.; Jacob, D. J.; Fisher, J. A.; Mao, J.; Leibensperger, E. M.; Carouge, C. C.; Le Sager, P.; Kondo, Y.; Jimenez, J. L.; Cubison, M. J. e Doherty, S. J. (2011a). "Sources of carbonaceous aerosols and deposited black carbon in the Arctic in winter-spring: implications for radiative forcing,". *Atmos. Chem. Phys.*, 11(23), 12453-12473. doi:10.5194/acp-11-12453-2011.
- Wang, Y.; Hopke, P. K.; Rattigan, O. V.; Xia, X.; Chalupa, D. C. e Utell, M. J. (2011b). "Characterization of Residential Wood Combustion Particles Using the Two-Wavelength Aethalometer". *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7387-7393. doi:10.1021/es2013984.
- Wardoyo, A. Y. P.; Morawska, L.; Ristovski, Z. D. e Marsh, J. (2006). "Quantification of particle number and mass emission factors from combustion of Queensland trees". *Environmental Science & Technology*, 40(18), 5696-5703. doi:10.1021/es0609497.
- Wardoyo, A. Y. P. (2007). "Biomass burning: particle emissions, characteristics, and airborne measurements". Thesis for the degree of doctorate, Queensland University of Technology, School of Physical and Chemical Sciences.
- Watson, J. G. (2002). "Visibility: Science and Regulation". *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 52(6), 628-713. doi:10.1080/10473289.2002.10470813.

- Watson, J. G.; Chow, J. C. e Chen, L. W. A. (2005). "Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons". *Aerosol and Air Quality Research*, 5(1), 69–102.
- Weingartner, E.; Saathoff, H.; Schnaiter, M.; Streit, N.; Bitnar, B. e Baltensperger, U. (2003). "Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers". *Journal of Aerosol Science*, 34(10), 1445-1463. doi:10.1016/s0021-8502(03)00359-8.
- Werther, J.; Saenger, M.; Hartge, E. U.; Ogada, T. e Siagi, Z. (2000). "Combustion of agricultural residues". *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(1), 1-27. doi:10.1016/s0360-1285(99)00005-2.
- Wierzbicka, A.; Lillieblad, L.; Pagels, J.; Strand, M.; Gudmundsson, A.; Gharibi, A.; Swietlicki, E.; Sanati, M. e Bohgard, M. (2005). "Particle emissions from district heating units operating on three commonly used biofuels". *Atmospheric Environment*, 39(1), 139-150. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.09.027.
- Wolff, G. T.; Ruthkosky, M. S.; Stroup, D. P. e Korsog, P. E. (1991). "A characterization of the principal PM-10 species in Claremont (summer) and Long Beach (fall) during SCAQS". *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(10), 2173-2186. doi:10.1016/0960-1686(91)90093-m.
- Yang, H. e Yu, J. Z. (2002). "Uncertainties in Charring Correction in the Analysis of Elemental and Organic Carbon in Atmospheric Particles by Thermal/Optical Methods". *Environmental Science & Technology*, 36(23), 5199-5204. doi:10.1021/es025672z.
- Zhang, Q.; Jimenez, J. L.; Canagaratna, M. R.; Allan, J. D.; Coe, H.; Ulbrich, I.; Alfarra, M. R.; Takami, A.; Middlebrook, A. M.; Sun, Y. L.; Dzepina, K.; Dunlea, E.; Docherty, K.; DeCarlo, P. F.; Salcedo, D.; Onasch, T.; Jayne, J. T.; Miyoshi, T.; Shimono, A.; Hatakeyama, S.; Takegawa, N.; Kondo, Y.; Schneider, J.; Drewnick, F.; Borrmann, S.; Weimer, S.; Demerjian, K.; Williams, P.; Bower, K.; Bahreini, R.; Cottrell, L.; Griffin, R. J.; Rautiainen, J.; Sun, J. Y.; Zhang, Y. M. e Worsnop, D. R. (2007). "Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes". *Geophys. Res. Lett.*, 34(13), L13801. doi:10.1029/2007gl029979.

ANEXOS

A.1. REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DOS SISTEMAS DE COMBUSTÃO

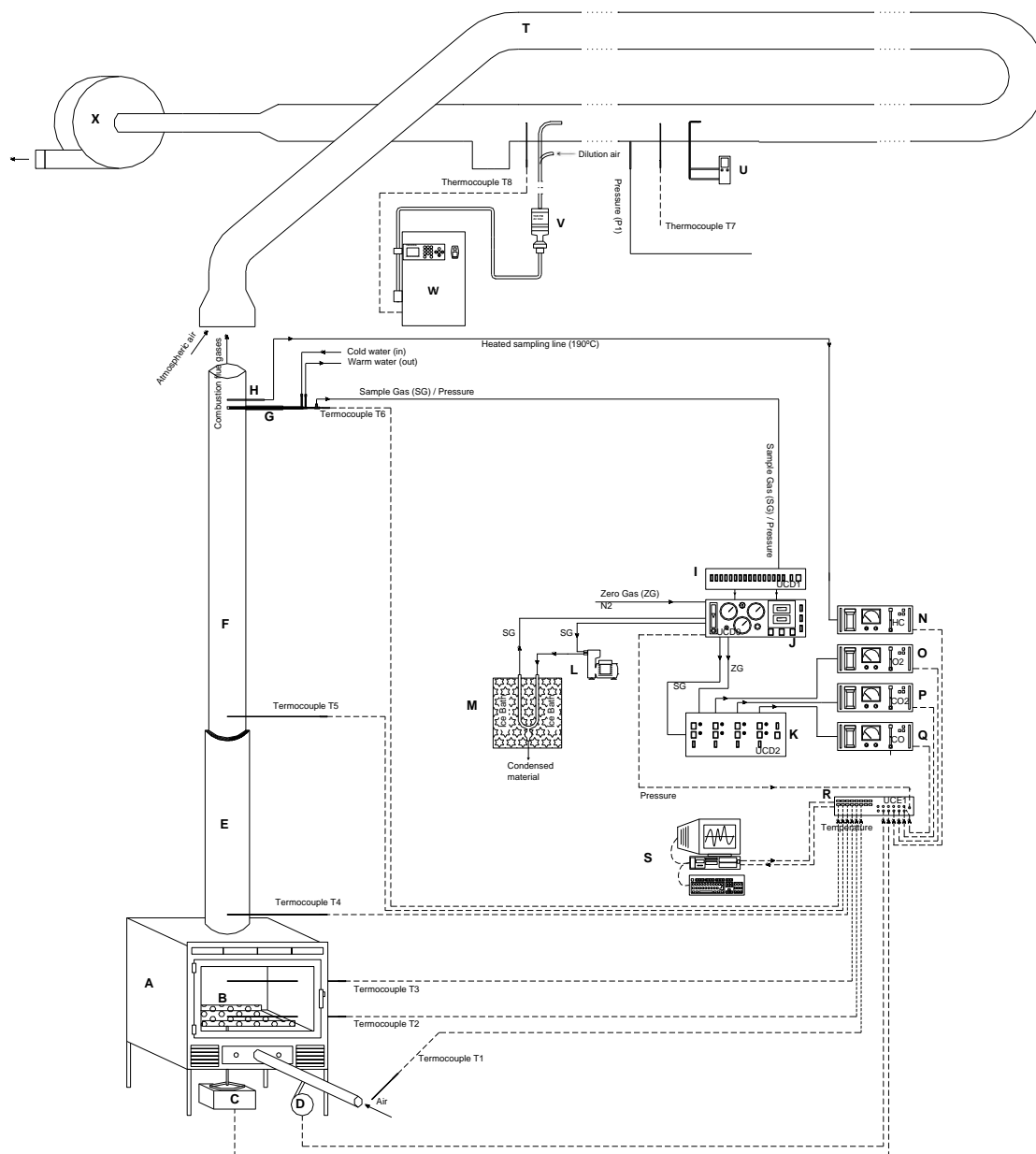


Figura A.1 – Representação esquemática do recuperador de calor.

Legenda: A – recuperador de calor; B – grelha; C – célula de carga; D – medidor de caudal mássico; E – isolamento térmico da chaminé; F – chaminé; G – sonda de amostragem de CO, CO₂ e O₂; H – sonda de amostragem de HCT; I, J, K – unidades de condicionamento e distribuição de gás; L – bomba de amostragem de gás; M – unidade de arrefecimento do gás para remoção da humidade; N, O, P, Q – analisadores automáticos de gás; R – unidade de controlo eletrónico, S – computador de aquisição de dados e sistema de controlo; T – túnel de diluição; U – tubo de Pitot; V – cabeça de pré-separação de PM_{2,5}; W – Tecora; X – exaustor.

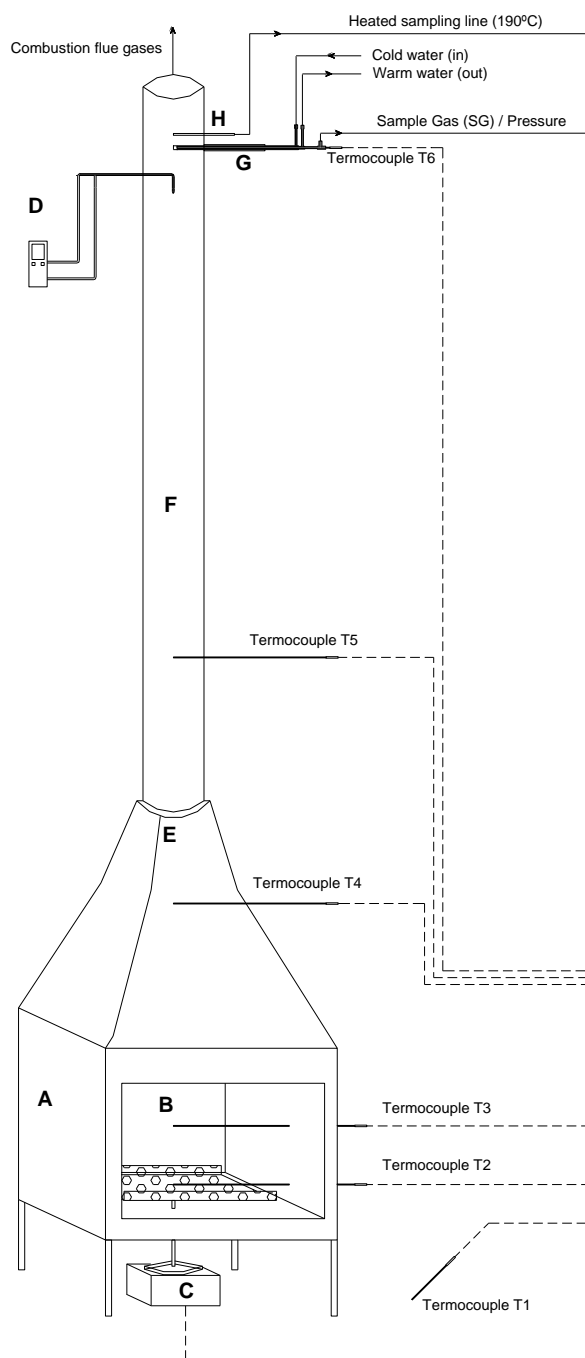


Figura A.2 – Representação esquemática da lareira.

A restante instalação experimental associada à lareira é a apresentada na Figura A.1., excluindo o sistema de combustão (o recuperador de calor) e a respetiva chaminé acoplada.

Legenda: A – lareira; D – tubo de Pitot.

A.2. BALANÇO MÁSSICO DO CARBONO

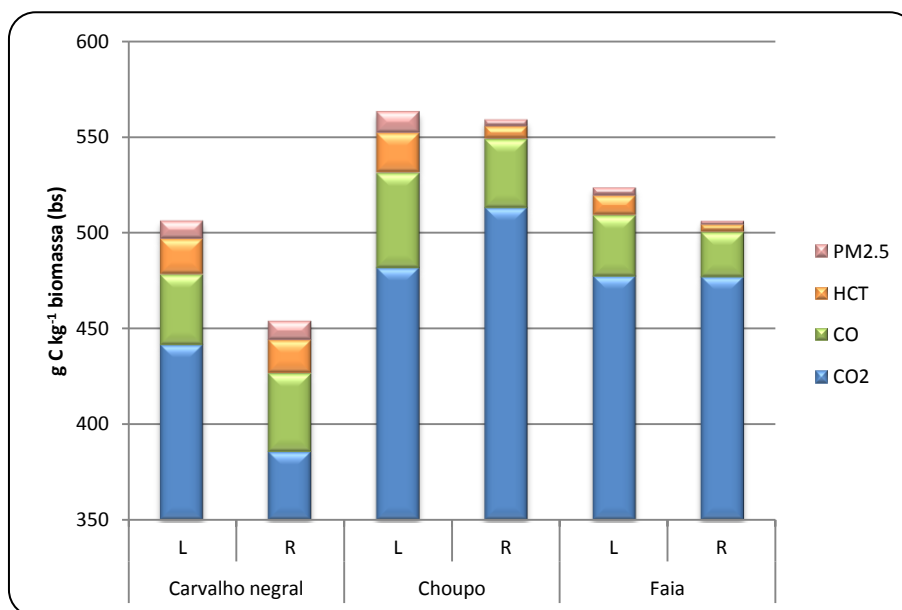


Figura A.3 – Quantidade de carbono emitido por cada poluente.
(L – lareira; R – recuperador de calor)

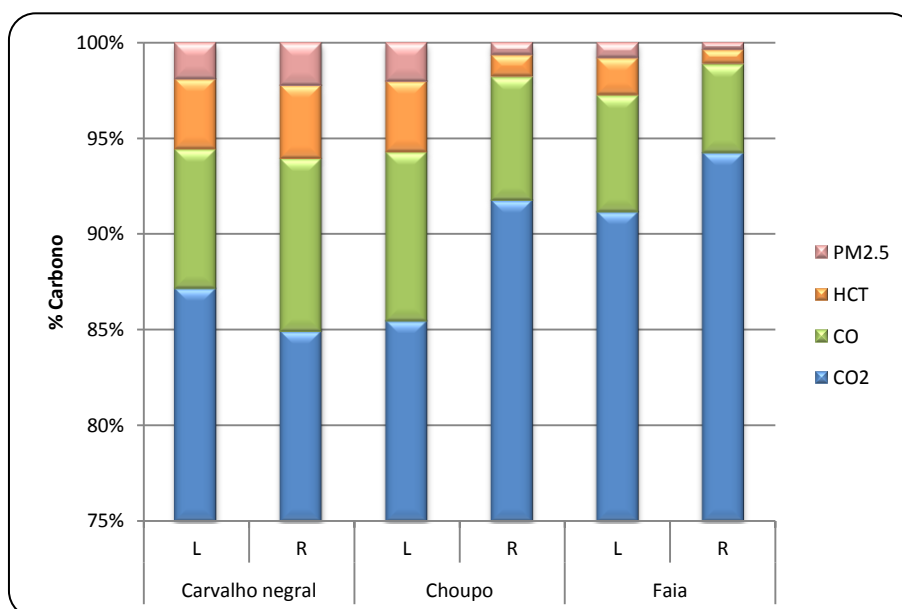


Figura A.4 – Percentagem de carbono emitido por cada poluente.
(L – lareira; R – recuperador de calor)

